

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 9 日
Date of Application:

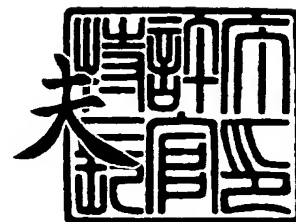
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 9 8 6 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 9 8 6 8]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 3 1 0 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF837637

【提出日】 平成15年 1月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41N 1/08
B41N 3/03

【発明の名称】 平版印刷版用支持体、平版印刷版原版および平版印刷版
原版の処理方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイル
ム株式会社内

【氏名】 澤田 宏和

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイル
ム株式会社内

【氏名】 上杉 彰男

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100112645

【弁理士】

【氏名又は名称】 福島 弘薫

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105042

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用支持体、平版印刷版原版および平版印刷版原版的処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム板に電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施して得られる平版印刷版用支持体であって、

前記アルミニウム板が、Fe を 0.05～0.29 質量%、Si を 0.03～0.15 質量%、Cu を 0.020～0.050 質量%、Ti を 0.05 質量%以下含有し、残部が Al と不可避不純物からなるアルミニウム板である平版印刷版用支持体。

【請求項 2】

前記アルミニウム板が、

その板厚 t (mm) が 0.10～0.50 (mm) であり、かつ、

前記板厚 t (mm) と前記アルミニウム板の圧延方向の引張り強度 TS (MPa) とが下記式 [1] を満足する関係にあるアルミニウム板である請求項 1 に記載の平版印刷版用支持体。

式 [1] :

$$-98.6 \times t + 170 \leq TS \text{ (MPa)} \leq -98.6 \times t + 200$$

【請求項 3】

前記アルミニウム板が、

その表面に存在する金属間化合物について、

円相当直径が $1 \mu\text{m}$ 以上である金属間化合物が $6000 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下であり、かつ、円相当直径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である金属間化合物の割合が 85% 以上であるアルミニウム板である請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版用支持体。

【請求項 4】

前記アルミニウム板が、

その表面から深さ $50 \mu\text{m}$ までの領域に位置する結晶粒が、板圧延方向に垂直な方向の幅が平均 $80 \mu\text{m}$ 以下、最大 $150 \mu\text{m}$ 以下であり、板圧延方向の長さ

が平均 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最大 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるアルミニウム板である請求項 1～3 のいずれかに記載の平版印刷版用支持体。

【請求項 5】

表面の Si 原子付着量が $0.1\sim 30\text{ mg/m}^2$ である請求項 1～4 のいずれかに記載の平版印刷版用支持体。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の平版印刷版用支持体上に画像記録層を設けてなる平版印刷版原版。

【請求項 7】

レーザ刷版用の平版印刷版原版である請求項 6 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の平版印刷版原版に露光した後、実質的にアルカリ金属ケイ酸塩を含有せず、かつ、糖類を含有する現像液を用いて現像することを特徴とする平版印刷版原版的処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版用支持体、平版印刷版原版および平版印刷版原版的処理方法に関し、詳しくは、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版、それに用いられる平版印刷版用支持体および平版印刷版原版的処理方法に関する。特に、平版印刷版用支持体の表面に Si 原子を付着させることで、上記特性に加え、露光後、実質的にアルカリ金属ケイ酸塩を含有しない現像液で現像することができる平版印刷版原版、それに用いられる平版印刷版用支持体および平版印刷版原版的処理方法、ならびに、レーザ光源を使用した製版においても、ポツ残膜と呼ぶ、点状の露光不良部が発生しにくい平版印刷版原版およびそれに用いられる平版印刷版用支持体に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルミニウム板を支持体とする感光性平版印刷版原版はオフセット印刷に幅広く使用されている。

この平版印刷版原版の製造方法としては、一般に、シート状またはコイル状のアルミニウム板の表面に粗面化処理および陽極酸化処理を施して、平版印刷版用支持体を得た後、この支持体上に感光液を塗布し乾燥させて画像記録層を形成させ、必要に応じて所望のサイズに切りそろえる方法が知られている。この平版印刷版原版は、画像焼付け後、現像処理を施されて、平版印刷版とされる。

この方法において、画像記録層と支持体との密着性を向上させるためには、酸性溶液中で電気化学的に行う粗面化処理（本発明において、「電解粗面化処理」ともいう。）が有効であり、また、陽極酸化処理後に表面処理や下塗液の塗布を行うことも有効である。

【0003】

電解粗面化処理を含む粗面化処理を行う場合、支持体の表面に微小な凹凸（ピット）が生成する。従来、その径を均一でかつ大きくし、また、その深さを深くすることによって、画像部においては記録層と支持体との密着性が強固になり、数多くの枚数を印刷しても記録層がはく離したりせず、また、非画像部においては多くの湿し水を表面に保持することが可能となり、汚れが発生しにくく、印刷性に優れる平版印刷版原版が得られると考えられていた。例えば、そのような観点から電解粗面化ピットの形状や均一性を改善する方法が、特許文献1～3において提案されている。

【0004】

【特許文献1】 特開2000-108534号公報

【特許文献2】 特開2000-37965号公報

【特許文献3】 特開2000-37964号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者らが鋭意検討した結果、支持体表面のピットは略お椀状の形をしており、その径が均一でかつ大きく、また、その深さが深い場合には、ピットの底の部分に記録層が入り込んで記録層と支持体との密着性が十分とな

る一方、ピットの縁の部分においては、相対的に記録層が薄くなり、しかもピットの縁の部分はとがっているために、印刷中において、ピットの縁の上にある記録層に強い応力がかかりやすく、その部分の記録層が破壊やはく離を起こしやすいということが判明した。

これに対し、縁部分のとがりを化学的に溶解する方法が知られているが、本発明者らは、縁部分を溶解した場合、非常に耐刷枚数（平版印刷版の画像部の記録層がはく離し、または摩耗することにより、印刷不能になるまでの印刷枚数）が低下しやすくなることを知見した。つまり、深い凹部部分の記録層と支持体との密着性およびピットの縁部分の記録層と支持体との密着性の双方を十分なものとすることは困難であり、耐刷性と耐汚れ性との両立は困難であることを知見した。また、この記録層がはく離する現象（耐刷性と耐汚れ性との両立困難性）は、コンベンショナルタイプの平版印刷版原版に見られるだけでなく、レーザで直接画像を露光するタイプの平版印刷版原版（レーザ刷版用の平版印刷版原版）において顕著に見られることも知見した。

【0006】

ところで、オフセット印刷では、インキを版から印刷用紙等の被印刷材に直接転写させず、インキを版胴に巻かれた平版印刷版から転写胴に巻かれた弾力性のあるゴム布（ブランケット）に一旦転写し、このインキを転写されたブランケットと、圧胴により給紙される被印刷材とを接触加圧して印刷を行っている。

非画像部のピットが不均一であると、非画像部における湿し水の保持が不十分になりインキの侵入を許すため、版面の非画像部にインキが付着し、汚れとなる。その汚れがブランケットに転写し、ひいては印刷物の汚れとして現れる。このような印刷物の汚れを防止するために、通常、ブランケットの汚れが確認された時点で、印刷機を停止して非画像部に付着したインキを洗浄するとともに、湿し水の供給量を増して版面の汚れを防止する。洗浄は、版面全体を、即ち、画像部と非画像部とをともに、酸性またはアルカリ性のプレートクリーナ液を適量、スポンジに湿らせて拭くことにより行う。このようにすることで、版面の非画像部に付着したインキを除去している。

【0007】

プレートクリーナ液で版面全体を洗浄すると、クリーナ液によって記録層が膨潤して記録層の強度が低下したり、クリーナ液が記録層と支持体との間に浸透して両者の密着性が低下したりするために、版面を洗浄した後に大部数の印刷を行うと、ブランケットとの摩擦面積が大きいベタ画像部や、支持体との接着面積が小さいハイライト画像部において、記録層が磨耗したり、はく離したりしやすくなる。したがって、平版印刷版は、プレートクリーナ液で版面を洗浄した後においても耐刷性にも優れるのが好ましい。

【0008】

また、平版印刷版の耐汚れ性を向上させる目的で、現像液中にアルカリ金属ケイ酸塩を含有させることにより、記録層が除去された非画像部のみにSi原子を付着させ、より一層非画像部の親水性を向上させることが一般に行われている。しかしながら、アルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液を用いて現像する場合、 SiO_2 に起因する固形物が析出しやすいこと、現像廃液を処理する際の中和処理において SiO_2 に起因するゲルが生成すること等の問題がある。

これに対し、平版印刷版の非画像部となる平版印刷版用支持体の表面を、あらかじめアルカリ金属ケイ酸塩溶液で処理したうえで記録層を設けることにより、実質的にアルカリ金属ケイ酸塩を含有しない現像液を用いて現像する技術が提案されている（例えば、特開平11-109637号公報等）。しかしながら、この技術においては、記録層と支持体との密着性が弱くなるという不具合があった。

【0009】

本願出願人らは、平版印刷版用支持体の表面の凹凸のうち、大波構造とピット径を特定の範囲に限定し、更に、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアのポア径とポア密度とを特定の範囲に限定し、好ましくはAl中のCuの含有量を一定範囲以下に限定することを提案した（特願2001-74171号明細書）。また、Cuの含有量を一定範囲以下に限定することは、特公平1-47545号公報、特開平8-337835号公報に記載されている。

しかしながら、これらの方法でもまだ、記録層と支持体との密着性は十分とはいえず、非画像部の耐汚れ性も十分とはいえなかった。そして、これらの方法で

は、支持体の機械的強度が不足する場合があった。

【0010】

更に、これらの方法では、レーザを用いて露光するタイプの画像記録層を用いた場合、アルミニウム板中に存在する金属間化合物が粗面化処理中に取り除かれたりまたは脱落して生じる局所的な深い凹部に画像記録層が入り込んだ部分は、該画像記録層が厚く形成されるため、該部分が起点となって、局所的な露光不良あるいは露光後の現像不良が生じやすく、その結果点状の残膜（ポツ残膜と称する）が発生する不具合があった。

【0011】

したがって、本発明は、1) レーザを用いて露光するタイプの画像記録層を用いた場合でも局所的な露光不良または現像不良がなく感度に優れ、2) 記録層と支持体との密着性が強く、またピットの縁の上の記録層が破壊やはく離を起こしやすいという問題もなく、平版印刷版としたときの耐刷性に優れ、3) しかも汚れにくさ（本発明において、「耐汚れ性」という。）にも優れ、4) 更には、プレートクリーナ液で版面を洗浄した後の耐刷性（以下、「耐クリーナ耐刷性」ともいう。）にも優れる平版印刷版原版およびそれに用いられる平版印刷版用支持体を提供することを目的とする。つまり、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版およびそれに用いられる平版印刷版用支持体を提供することを目的とする。

【0012】

また、本発明は、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れ、そのうえ機械的強度にも優れる平版印刷版原版およびそれに用いられる平版印刷版用支持体を提供することを目的とする。

更に、本発明は、上記特性に加え、面質（外観）に優れる平版印刷版用支持体およびそれを用いる平版印刷版原版を提供することを目的とする。

更にまた、本発明は、レーザを用いて露光するタイプの画像記録層を用いた場合でも、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れ、そのうえアルカリ金属ケイ酸塩を含有しない現像液で処理することができる平版印刷版原版、それに用いられる平版印刷版用支持体および

平版印刷版原版の処理方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、アルミニウム板に含有される金属元素およびその含有量を特定することにより、平版印刷版としたときに、感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性を高い水準でバランスよく実現しうることを知見した。

また、上記金属元素等の特定に加え、アルミニウム板の板厚と圧延方向の引張り強度TSとの関係、金属間化合物の物性、またはアルミニウム板の結晶粒の大きさを特定することにより、上記特性をより高い水準でバランスよく実現し更に機械的強度（取り扱い性）、および面質（外観）にも優れることを知見した。

更に、これらを特定して得られる平版印刷版用支持体上に、レーザを用いて露光するタイプの画像記録層を設けた平版印刷版原版は、上記特性を保持し、かつアルカリ金属ケイ酸塩を含有しない現像液で現像処理できることを知見した。

即ち、本発明は、上記知見を基になされたものであり、以下の（I）～（V I I）を提供する。

【0014】

（I）アルミニウム板に電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施して得られる平版印刷版用支持体であって、前記アルミニウム板が、Feを0.05～0.29質量%、Siを0.03～0.15質量%、Cuを0.020～0.050質量%、Tiを0.05質量%以下含有し、残部がAlと不可避不純物からなるアルミニウム板である平版印刷版用支持体。

【0015】

（I I）前記アルミニウム板が、
その板厚t（mm）が0.10～0.50（mm）であり、かつ、
前記板厚t（mm）と前記アルミニウム板の圧延方向の引張り強度TS（MPa）とが下記式〔1〕を満足する関係にあるアルミニウム板である上記（I）に記載の平版印刷版用支持体。

式〔1〕：

$$-98.6 \times t + 170 \leq TS \text{ (MPa)} \leq -98.6 \times t + 200$$

【0016】

(III) 前記アルミニウム板が、

その表面に存在する金属間化合物について、

円相当直径が $1 \mu\text{m}$ 以上である金属間化合物が $6000 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下であり、かつ、円相当直径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である金属間化合物の割合が 85% 以上であるアルミニウム板である上記 (I) または (II) に記載の平版印刷版用支持体

。

【0017】

(IV) 前記アルミニウム板が、

その表面から深さ $50 \mu\text{m}$ までの領域に位置する結晶粒が、板圧延方向に垂直な方向の幅が平均 $80 \mu\text{m}$ 以下、最大 $150 \mu\text{m}$ 以下であり、板圧延方向の長さが平均 $400 \mu\text{m}$ 以下、最大 $500 \mu\text{m}$ 以下であるアルミニウム板である上記 (I) ~ (III) のいずれかに記載の平版印刷版用支持体。

【0018】

(V) 表面の Si 原子付着量が $0.1 \sim 30 \text{ mg}/\text{m}^2$ である上記 (I) ~ (IV) のいずれかに記載の平版印刷版用支持体。

【0019】

(VI) 上記 (I) ~ (V) のいずれかに記載の平版印刷版用支持体上に画像記録層を設けてなる平版印刷版原版。

【0020】

(VII) レーザ刷版用の平版印刷版原版である上記 (VI) に記載の平版印刷版原版。

【0021】

(VIII) 上記 (VI) または (VII) に記載の平版印刷版原版に露光した後、実質的にアルカリ金属ケイ酸塩を含有せず、かつ、糖類を含有する現像液を用いて現像することを特徴とする平版印刷版原版的処理方法。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

[平版印刷版用支持体]

<アルミニウム板（圧延アルミ）>

本発明の平版印刷版用支持体には、アルミニウム合金が用いられる。アルミニウム合金における必須の合金成分は、Al、Fe、SiおよびCuであり、好ましくはTiを含有する。

【0023】

Feは、通常、原材料として使用されるアルミニウム合金（Al地金）に0.04～0.2質量%程度含有されている。Feは、アルミニウム中に固溶する量は少なく、ほとんどが金属間化合物として残存する。Feは、アルミニウム合金の機械的強度を高める作用があり、支持体の強度に大きな影響を与える。Fe含有量が少なすぎると、機械的強度が低すぎて、平版印刷版を印刷機の版胴に取り付ける際に、版切れを起こしやすくなる。また、高速で大部数の印刷を行う際にも、同様に版切れを起こしやすくなる。一方、Fe含有量が多すぎると、必要以上に高強度となり、平版印刷版を印刷機の版胴に取り付ける際に、フィットネス性に劣り、印刷中に版切れを起こしやすくなる。また、Feの含有量が、例えば、1.0質量%より多くなると圧延途中に割れが生じやすくなる。

【0024】

本発明者らは、後述するFeを含む金属間化合物が、アルミニウム板中に含まれる金属間化合物の大部分を占めること、および、それらが粗面化処理中に取り除かれ（脱落し）やすく該取り除かれた（脱落した）後に形成される局所的な凹部に画像記録層が入り込んでしまうことにより露光不良、現像不良を起こす原因になることを知見した（詳しくは後述する）。

本発明においては、上記知見等に基づいて、Fe含有量の上限を0.29質量%とすることにより、機械的強度に優れる。また、Feを含む金属間化合物量が少なくなり該金属間化合物の取り除かれた（脱落した）後に形成される局所的な凹部が少なくなるため露光不良、現像不良が起こりにく感度にも優れる。

Fe含有量の下限は、地金中の含有量を考慮し、0.05%以上とするのが妥当であるが、機械的強度を維持する上で、0.20質量%以上とすることがより

好ましい。

Feを含む金属間化合物としては、例えば、 Al_3Fe 、 Al_6Fe 、 $AlFeSi$ 系化合物、 $AlFeSiMn$ 系化合物等が代表的である。

【0025】

Siは、原材料であるAl地金に不可避不純物として0.03～0.1質量%前後含有される元素であり、原材料差によるばらつきを防ぐため、意図的に微量添加されることが多い。また、Siは、スクラップアルミニウムにも多く含まれる元素である。Siは、アルミニウム中に固溶した状態で、または、金属間化合物もしくは単独の析出物として存在する。また、平版印刷版用支持体の製造過程で加熱されると、固溶していたSiが単体Siとして析出することがある。本発明者らの知見によれば、単体Siが過剰の場合、耐苛酷インキ汚れ性が低下する場合がある。ここで、「苛酷インキ汚れ」とは、印刷を何度も中断しつつ行った場合に、平版印刷版の非画像部表面部分にインキが付着しやすくなった結果、印刷された紙等に表れる点状または円環状の汚れをいう。また、Siは、電解粗面化処理に影響を与える。

更に、Siの含有量が多すぎると、粗面化処理後に陽極酸化処理を施したときに、陽極酸化皮膜の欠陥となり、欠陥部分の保水性が劣り、印刷時に紙が汚れやすくなる。

本発明においては、Si含有量は、0.03質量%以上であり、かつ、0.15質量%以下である。電解粗面化処理の安定性に優れる点で、好ましくは0.04質量%以上であり、0.1質量%以下である。

【0026】

Cuは、電解粗面化処理を制御するうえで非常に重要な元素であり、本発明においては必須成分である。Cu含有量を0.020質量%以上とすることにより、硝酸液中での電解粗面化処理により生成するピットの径を大きくできるため、露光現像後印刷する際に、非画像部における湿し水の保水量を大幅に確保でき、耐汚れ性が向上する。一方、Cu含有量が0.050質量%超であると、硝酸液中での電解粗面化処理により生成するピットの径が大きくなりすぎるとともに径の均一性が低下するため、特に耐汚れ性に劣る。

また、本発明者らは、Cu含有量をこの範囲にすることで、塩酸液中で電解粗面化処理により生成する直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下のピットを均一にでき、かつ、支持体表面の表面積の増加割合を最大にできることを見出した。表面積の増加割合を大きくすることにより画像記録層との接触面積を大きくできるため、これらの密着力が向上し、耐刷性および耐クリーナ耐刷性に優れたものとなる。また平版印刷版としたときの耐汚れ性が優れたものとなる。

本発明においては、上記観点から、Cuの含有量は、 $0.020\sim 0.050$ 質量%であり、好ましくは $0.020\sim 0.030$ 質量%である。

【0027】

Tiは、以前より、鑄造時の結晶組織を微細にするために、結晶微細化材として、通常、 0.05 質量%以下の含有量で含有されている。Ti含有量が多すぎると、電解粗面化処理、特に硝酸水溶液での電解粗面化処理において表面酸化皮膜の抵抗が過小となるため、均一なピットが形成されない場合がある。本発明においては、Tiの含有量は、 0.05 質量%以下であり、 0.03 質量%以下であるのが好ましい。

また、Tiはアルミニウム板に含有されていてもいなくてもよく、またその含有量は少なくともよいが、結晶微細化効果を高めるためには、Tiの含有量は、 0.005 質量%以上であるのが好ましく、 0.01 質量%以上であるのがより好ましい。

Tiは、主として、Alとの金属間化合物または TiB_2 として添加されるが、結晶微細化効果を高めるためには、Al-Ti合金またはAl-B-Ti合金として添加されるのが好ましい。なお、Al-B-Ti合金として添加した場合、アルミニウム合金中にBが微量含有されることになるが、本発明の効果は損なわれない。

【0028】

上記異元素を上記の範囲で含有するアルミニウム板を用いると、後述する電解粗面化処理において均一かつ大きなピットが形成されるため、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐刷性および耐汚れ性のいずれにも優れる。

【0029】

アルミニウム板の残部は、Al と不可避不純物からなる。不可避不純物の大部分は、Al 地金中に含有される。不可避不純物は、例えば、Al 純度 99.7% の地金に含有されるものであれば、本発明の効果を損なわない。不可避不純物については、例えば、L. F. Mondolfo 著「Aluminum Alloys: Structure and properties」(1976 年)等に記載されている量の不純物が含有されていてもよい。

アルミニウム合金に含有される不可避不純物としては、例えば、Mg、Mn、Zn、Cr 等が挙げられ、これらはそれぞれ 0.05 質量%以下含まれていてもよい。これら以外の元素については、従来公知の含有量で含まれていてもよい。

【0030】

本発明に用いられるアルミニウム板は、上記組成を有し、さらに、該アルミニウム板の板厚 t (mm) が 0.10 ~ 0.50 (mm) であり、かつ、該アルミニウム板の板厚 t (mm) と該アルミニウム板の圧延方向の引張り強度 TS (MPa) とが下記式 [1] を満足する関係にあるアルミニウム板であるのが好ましい態様の 1 つである。

式 [1] :

$$-98.6 \times t + 170 \leq TS \text{ (MPa)} \leq -98.6 \times t + 200$$

【0031】

本発明者らは、平版印刷版を印刷機の版胴に取り付ける際の、機械的強度が弱いために生じる版切れと、機械的強度が強いために生じる低フィットネス性による印刷中の版切れとについて、鋭意検討したところ、これらを両立でき取り扱い性に優れる平版印刷版用支持体とするには、アルミニウム板の板厚 t と引張り強度 TS とが上記特定の関係を満たせばよいことを見出したのである。

【0032】

つまり、本発明者らは、印刷機の版胴に取り付ける際の版切れおよび印刷中の版切れの起こりにくさについて、鋭意検討したところ、該版切れを起こしにくい領域が、アルミニウム板の板厚 t が 0.10 ~ 0.50 mm であり、かつ、該アルミニウム板の板厚 t (mm) と該アルミニウム板の圧延方向の引張り強度 TS (MPa) とが上記式 [1] で表される関係を満足する領域であることを知見し

たのである。

【0033】

引張り強度 TS (MPa) が、上記式 [1] の左辺「 $-98.6 \times t + 170$ 」以上であると、印刷機の版同の、「くわえ」と呼ぶクランプ機構によって張力を与えられながら取り付けられる際にも十分な破断強度を有するため、印刷機の版胴に取り付ける際の版切れを起こさなくなる。一方、引張り強度 TS (MPa) が、上記式 [1] の右辺「 $-98.6 \times t + 200$ 」以下であると、印刷中に疲労破断が発生しにくくなるため、印刷中の版切れを起こさなくなる。

【0034】

アルミニウム板の板厚 t とアルミニウム板の圧延方向の引張り強度 TS とが、上記式 [1] の関係を満足するアルミニウム板を調製する方法は、例えば、アルミニウム板の焼鈍工程における圧延を行う板厚を調整することにより行う方法、最終圧延工程で圧下率を調整することにより行う方法、中間焼鈍と呼ばれる工程をアルミニウム板の板厚が厚い早期の段階で実施することにより行う方法等が挙げられる。

また、アルミニウムに含有する Fe 、 Cu 、 Mg 等がアルミニウム合金の強度に影響することが知られており、これらの元素含有量を調整する方法も挙げられる。

【0035】

また本発明に用いられるアルミニウム板は、さらに、アルミニウム板の表面に存在する、上記の金属元素を含む 2 種以上の元素からなる金属間化合物について、円相当直径が $1 \mu m$ 以上である金属間化合物が 6000 個/ mm^2 以下であり、かつ、円相当直径が $1 \sim 10 \mu m$ である金属間化合物の割合が 85% 以上であるアルミニウム板であるのが好ましい態様の 1 つである。

【0036】

アルミニウム板に含まれる Fe は上記したようにアルミニウムとの金属間化合物を形成しやすく、これらの金属間化合物は電解粗面化处理におけるピット形成の起点として重要である。しかし、該金属間化合物は、電解粗面化处理等を施す際に、アルミニウム板表面から取り除かれやすくまたは脱落しやすく、金属間化

合物が取り除かれ（脱落し）た後には、該表面に大きく深い凹部が形成される。このような凹部を有する支持体表面に画像記録層を設けて平版印刷版原版とすると、設けた画像記録層が該凹部に入り込み該部分の画像記録層の厚さが厚くなる。そうすると、露光時に該穴の底部まで十分に露光エネルギーが届かなくなり（露光不良が起こり）現像処理による画像記録層の除去が効率よく行われなくなつて（現像不良が起こり）、該凹部に画像記録層が残ってしまうため、ポツ残膜等が発生し感度が低下する場合がある。

本発明者は、アルミニウム板の表面の金属間化合物を上記特定範囲に制御することで、表面処理工程等において金属間化合物の脱落によって生じる深い凹部の形成を抑え、露光不良、現像不良を防止することができることを見出し、特にレーザー光源を使用した製版に適した平版印刷版原版を得ることができることを見出した。

さらに、本発明者らの知見によれば、表面に存在する円相当直径が $1\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物が $6000\text{個}/\text{mm}^2$ より多いと、陽極酸化皮膜の欠陥が増加する。

【0037】

上記金属元素の2種以上からなる金属間化合物としては、例えば、 Al_3Fe 、 Al_6Fe 、 Mg_2Si 、 MnAl_6 、 TiAl_3 、 CuAl_2 等の2種の元素からなる金属間化合物； $\alpha\text{-AlFeSi}$ 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ 等の3種の元素からなる金属間化合物； $\alpha\text{-AlFeMnSi}$ 、 $\beta\text{-AlFeMnSi}$ 等の4種の元素からなる金属間化合物が挙げられる。

【0038】

アルミニウム板に含まれる元素やアルミ溶湯に添加された元素は、鑄造工程で凝固する際、一部はアルミニウム板中にとけ込み（固溶）、残りは金属間化合物、または単独の晶出物もしくは析出物として存在する。上記元素が金属間化合物または単独の晶出物もしくは析出物として残る割合は、凝固速度の影響を大きく受ける。例えば、上記元素は、ローラ式連続鑄造を採った場合のように急速凝固する場合には大部分が固溶し、DC鑄造法のように凝固速度が遅い鑄造法を採った場合には、比較的金属間化合物または単独の晶出物もしくは析出物として残り

やすい。

【0039】

その後、均熱、焼純等の熱処理工程や熱間圧延工程中に、上記元素の多くは、アルミニウム板に再固溶したり、より安定な金属間化合物に変化したりするが、厚さ0.1～0.7mm程度の平版印刷版用のアルミニウム板になった時点で、上記アルミニウム板の表面や内部に、金属間化合物または単独の晶出物もしくは析出物として存在することが多い。

【0040】

この金属間化合物は、平版印刷版用支持体と画像記録層との間で、スパイクのような役割を果たしアンカー効果をも示すので、両者の密着性が向上し、平版印刷版としたときに優れた耐刷性が得られる。密着性および耐刷性を向上させるには、特に、複数種の金属間化合物、形態の異なる金属間化合物が混在していることが好ましい。

【0041】

本発明においては、アルミニウム板の表面に存在する金属間化合物のうち、1 μm 以上の円相当直径を持つ金属間化合物が6000個/ mm^2 以下であるのが好ましく、5500個/ mm^2 以下であるのがより好ましい。金属間化合物の単位面積あたりの個数が上記範囲であると、耐刷性および感度に優れる。

【0042】

該アルミニウム板の表面に存在する金属間化合物の全量に対する、円相当直径が1～10 μm である金属間化合物の割合（存在率）が85%以上であるのが好ましい。

金属間化合物は、電解粗面化処理におけるピット形成の起点として重要であるが、その円相当直径にばらつきがあるとまたは円相当直径が10 μm を超えるものが多く存在すると、電解粗面化処理により生成するピットが不均一となり、耐刷性に劣る場合がある。また上記したように深く大きな凹部が形成されることにより露光不良、現像不良が起こり感度に劣る場合がある。さらに陽極酸化皮膜の欠陥生成量に影響し、耐苛酷インキ汚れ性に劣る場合がある。

円相当直径が1～10 μm である金属間化合物の割合は、感度、耐刷性および

耐苛酷インキ汚れ性に優れる点で、90%以上であるのがより好ましい。

【0043】

金属間化合物の種類、円相当直径および存在率は、それぞれ不純物を含む原料、例えば、UBC材等低純度のスクラップ材、2次地金の添加量を変えることで制御することができる。

【0044】

金属間化合物の種類および存在率は、SEM（走査型電子顕微鏡）等により、アルミニウム板を観察し、例えば、5箇所（ $n=5$ ）について、 $60\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ の範囲で、金属間化合物をカウントし、 1mm^2 あたりに換算することで容易に算出することができる。その径の測定も同様の方法を使用することができる。

【0045】

また、EPMA（電子プローブマイクロアナライザ）を用いて、例えば、以下の方法で算出することもできる。

金属間化合物の円相当直径およびその存在率の測定においては、アルミニウム板の表面の油分をアセトンでふき取り、測定試料とするのが好ましい。

EPMAを用い、加速電圧20.0kV、照射電流 $9.5\times 10^{-9}\text{A}$ の条件で高感度反射電子検出器を用いた組成像を倍率500倍で撮影し、インスタント写真を得る。

つぎに、該反射電子写真（インスタント写真）を画像処理ソフトにてbmf（ビットマップファイル）形式に変換し、このファイルを画像解析ソフトに読み込んで画像解析を行う。画像の静的二値化処理を行い、白く抜けた金属間化合物に対応する部分をカウントし、特徴量として円相当直径（等価円直径）を指定して円相当直径分布を得る。

【0046】

更に、本発明に用いられるアルミニウム板は、さらに、その表面から深さ $50\mu\text{m}$ までの領域に位置する結晶粒が、板圧延方向に垂直な方向の幅（以下、単に「幅」ともいう。）が平均 $80\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下）、最大 $150\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $120\mu\text{m}$ 以下）であり、板圧延方向の長さ（以下、単

に「長さ」ともいう。) が平均 $400\ \mu\text{m}$ 以下 (好ましくは $350\ \mu\text{m}$ 以下)、最大 $500\ \mu\text{m}$ 以下 (好ましくは $450\ \mu\text{m}$ 以下) であるアルミニウム板であるのが好ましい態様の 1 つである。

【0047】

このような結晶粒の特性 (大きさ) は、熱間圧延後に連続焼鈍炉による焼鈍を行う方法や、熱間圧延後に冷間圧延を 1 回以上行ってから連続焼鈍炉による焼鈍を行う方法により、調整することができる。

アルミニウム板の所定の深さ領域に存在する結晶粒の大きさを所定値以下とすると、単位面積あたりにより多くの結晶粒が存在することになる。アルミニウム板の金属組織は結晶粒とその境界である結晶粒界から成り立っているから、より多くの結晶粒が存在するということは、より多くの結晶粒と結晶粒界が存在することを意味する。そして、より多くの結晶粒と結晶粒界が存在すると、繰り返し曲げで生じる微小なクラックの伝播が進みにくくなり、従来問題であった平版印刷版の疲労破断が起こりにくくなるのである。また、その面質 (外観) もよくなり、平版印刷版としたときの検版性にも優れるものとなる。特に、微小なクラックは、板の表層付近で発生しやすいので、表面から深さ $50\ \mu\text{m}$ までの領域に位置する結晶粒が重要となる。

【0048】

結晶粒の確認方法としては、一般的なマクロエッチングによる方法を用いることができる。

結晶粒を観察するためのエッチング液としては、フッ化水素酸の水溶液、複数の酸を混ぜた水溶液等が使用できる。

結晶粒の観察は、以上のような、研磨とエッチングを行ったサンプルを偏光フィルタを用いた光学顕微鏡を用いて写真撮影を行う方法による。この写真を用いて結晶粒の幅と長さを測定し、平均値および最大値を求めることができる。

また、本発明の平版印刷版用支持体または本発明の平版印刷版原版を用いて確認する場合には、少なくともその片面に粗面化処理や感光層塗布が行われており、また、感光層塗布が行われていない側の面にも、例えば、現像時の A1 溶出抑制のための保護層が塗布されていたりするので、単純なマクロエッチングでは結

晶粒を確認しにくいことがある。そのため、一旦、機械的研磨または電気化学的研磨で表面に略鏡面仕上げを施し、そのうえで、所定のエッチング液を用いてエッチングを行い結晶粒を観察しやすくした後に、観察することが適当である。

ここで、機械的研磨の方法としては、例えば、研磨紙を用いる方法、研磨剤とパフを用いる方法が挙げられる。電気化学的研磨の方法としては、例えば、硫酸、リン酸等の中で直流電解研磨する方法が挙げられる。

【0049】

焼鈍を行った後において、結晶粒を適当な長さに引き延ばすため、冷間圧延を行うのが好ましい。これにより、板の引張り強度が向上するとともに、結晶粒界が、圧延方向に引き延ばされるため、板幅方向にクラックが伝播しにくくすることができる。ただし、必要以上に引き延ばすと、単位面積あたりの結晶粒の数を減らしてしまうため好ましくない。

【0050】

冷間圧延で所定の厚さ、0.10～0.50mmに仕上げられたアルミニウム板は、更にローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善してもよい。また、所定の板幅に加工するため、スリットラインを通すことも通常行われる。

【0051】

次に、本発明のアルミニウム板の製造方法について説明する。

アルミニウム合金を板材とするには、例えば、下記の方法を採用することができる。

まず、所定の合金成分含有量に調整したアルミニウム合金溶湯に、常法に従い、清浄化処理を行い、鑄造する。清浄化処理においては、溶湯中に混入している水素等の不要ガスや、固形の不純物を除去する。不要ガスを除去する清浄化処理としては、例えば、フラックス処理；アルゴンガス、塩素ガス等を用いる脱ガス処理が挙げられる。また、固形の不純物を除去する清浄化処理としては、例えば、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ等のいわゆるリジッドメディアフィルタや、アルミナフレーク、アルミナボール等をろ材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を用いるフィルタリング処理が挙げられる。

また、脱ガス処理とフィルタリング処理とを組み合わせた清浄化処理を行うこともできる。

【0052】

これらの清浄化処理は、溶湯中の非金属介在物、酸化物等の異物による欠陥や、溶湯に溶け込んだガスによる欠陥を防ぐため、実施されるのが好ましい。溶湯のフィルタリング処理としては、例えば、特開平 6 - 5 7 3 4 2 号公報、特開平 3 - 1 6 2 5 3 0 号公報、特開平 5 - 1 4 0 6 5 9 号公報、特開平 4 - 2 3 1 4 2 5 号公報、特開平 4 - 2 7 6 0 3 1 号公報、特開平 5 - 3 1 1 2 6 1 号公報および特開平 6 - 1 3 6 4 6 6 号公報に記載されている方法を用いることができる。また、溶湯の脱ガス処理としては、例えば、特開平 5 - 5 1 6 5 9 号公報、特開平 5 - 5 1 6 6 0 号公報、特開平 5 - 4 9 1 4 8 号公報および特開平 7 - 4 0 0 1 7 号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0053】

ついで、アルミニウム合金溶湯を、DC 鑄造法に代表される固定鑄型を用いる鑄造法、および、連続鑄造法に代表される駆動鑄型を用いる鑄造法のいずれかにより鑄造する。

DC 鑄造においては、冷却速度が $1 \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲で凝固する。冷却速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満であると粗大な金属間化合物が多数形成されることがある。DC 鑄造を行った場合、板厚 $300 \sim 800\text{mm}$ の鑄塊を製造することができる。

連続鑄造法としては、ハンター法および 3C 法に代表される冷却ロールを用いる方法と、ハズレー法およびアルスイスキャスター II 型に代表される冷却ベルトまたは冷却ブロックを用いる方法とが工業的に行われている。連続鑄造法を用いる場合には、 $100 \sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲の冷却速度で凝固される。一般的に連続鑄造法は、DC 鑄造法に比べて冷却速度が速いため、アルミニウムマトリックスに対する合金成分の固溶度を高くできるという特徴がある。連続鑄造法に関しては、例えば、特開平 3 - 7 9 7 9 8 号公報、特開平 5 - 2 0 1 1 6 6 号公報、特開平 5 - 1 5 6 4 1 4 号公報、特開平 6 - 2 6 2 2 0 3 号公報、特開平 6 - 1 2 2 9 4 9 号公報、特開平 6 - 2 1 0 4 0 6 号公報および特開平 6 - 2 6 2 3 0 8 号公報に記載されている方法を用いることができる。

【 0 0 5 4 】

D C 鑄造法の場合、板厚 3 0 0 ～ 8 0 0 mm の鑄塊が製造されるので、常法に従い、面削により表層の 1 ～ 3 0 mm、好ましくは 1 ～ 1 0 mm が切削される。その後、必要に応じて、均熱化処理が行われる。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化しないように、4 5 0 ～ 6 2 0 ℃で 1 ～ 4 8 時間の熱処理を行う。1 時間未満の場合は、均熱化処理の効果が不十分となることがある。金属間化合物の安定化の必要がない場合、均熱化処理は省略することができる。

【 0 0 5 5 】

その後、熱間圧延、冷間圧延を行ってアルミニウム合金板の圧延板とする。熱間圧延の開始温度は 3 5 0 ～ 5 0 0 ℃が適当である。熱間圧延の前もしくは後、またはその途中において、中間焼鈍処理を行ってもよい。その条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて 2 8 0 ～ 6 0 0 ℃で 2 ～ 2 0 時間、好ましくは 3 5 0 ～ 5 0 0 ℃で 2 ～ 1 0 時間加熱するか、連続焼鈍炉を用いて 4 0 0 ～ 6 0 0 ℃で 6 分以下、好ましくは 4 5 0 ～ 5 5 0 ℃で 2 分以下加熱するかである。連続焼鈍炉を用いて 1 0 ℃／秒の昇温速度で加熱して、結晶組織を細かくすることもできる。冷間圧延に関しては、例えば、特開平 6 - 2 1 0 3 0 8 号公報に記載されている。

【 0 0 5 6 】

以上の工程によって、所定の厚さ、0 . 1 0 ～ 0 . 5 0 mm に仕上げられたアルミニウム合金板は、更にローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善してもよい。

【 0 0 5 7 】

アルミニウム板は、断面形状が以下のものであるのが好ましい。

通常、アルミニウム板は、コイルとして巻かれた状態で所定期間保管される。板断面において、板の端部、即ち、耳部の厚みが厚すぎると、数千 m にわたってコイル状に巻かれて保管されている間に、厚い部分が塑性変形を起こし、耳歪みと称される端部の歪みが発生する。同様に、板の内側の厚みが厚すぎると、塑性変形を起こし、腹歪みと称される内側の歪みが発生する。

【 0 0 5 8 】

腹歪みの発生は耳歪みに比べて発生しにくい傾向にあるため、本発明において

は、耳歪みの発生防止を優先し、板の内側の板厚を板の端部よりやや厚く仕上げるのが好ましい。具体的には、板の平均板厚に対する耳部の板厚を一定以下にするため、以下のように定義される a 値を 1.0 以下にすることが好ましい。また、板の内側の板厚を平均板厚に対して厚くしすぎないため、以下のように定義される p_c 値を 2.0 % 以下にするのが好ましい。上述した冷間圧延工程において、冷間圧延ロールのたわみ形状を調整することで、 a 値および p_c 値を所望の値に調整することができる。

$$a = h / c$$

$$p_c = c / t_c \times 100 (\%)$$

h : 耳部板厚と最小板厚との差

c : 中央部最大板厚と最小板厚との差

t_c : 中央部最大板厚

なお、これらの値は、特開平 11-254847 号公報の図 2 を参照することにより、より容易に理解される。

【0059】

また、本発明においては、アルミニウム板の長さ 4 m あたりの曲がり方が 0.3 mm 以下であるのが好ましい。アルミニウム板の曲がりが大きいと、コイルとして巻いた場合に、巻いていくに従って徐々に巻きズレが大きくなり、巻きズレに起因する板端部の折れや歪みが発生する。冷間圧延ロールの平行度および冷間圧延機でのアルミニウム板の送り出し精度をコントロールすることにより上記曲がりの目標数値は達成できる。

【0060】

また、本発明においては、板の端部のバリの高さが $10 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。断面形状の説明で述べたのと同様の理由により、端部のバリが大きいと、コイルとして巻かれて保管される間に、端部での塑性変形が起こりやすい。また、平版印刷版用支持体を得るための表面処理や、平版印刷版原版とするための記録層塗布工程において、バリは、パスロールや塗布装置といった平版印刷版原版製造設備に傷を付けやすいので、好ましくない。したがって、上述したように、バリの高さを $10 \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。コイルの耳部を切り落とすス

リッタ工程における刃のクリアランスのコントロールにより、バリの高さを $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

【0061】

また、所定の板幅に加工するため、スリッタラインを通すことも通常行われる。スリッタによって切られた板の端面には、スリッタ刃に切られるときに、せん断面と破断面の一方または両方が生じる。

【0062】

本発明において、アルミニウム板の板厚は $0.10\sim 0.50\text{ mm}$ の範囲で選択され、その精度は、コイル全長にわたっての板厚差が、 $20\ \mu\text{m}$ 以内であるのが好ましく、 $12\ \mu\text{m}$ 以内であるのがより好ましい。また、幅方向の板厚差は、 $6\ \mu\text{m}$ 以内であるのが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以内であるのがより好ましい。また、板幅の精度は、 2.0 mm 以内であるのが好ましく、 1.0 mm 以内であるのがより好ましい。

【0063】

アルミニウム板の表面粗さは、圧延ロールの表面粗さの影響を受けやすいが、最終的に算術平均粗さ R_a が $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 程度となるように仕上げるのが好ましい。 R_a が大きすぎると、得られる平版印刷版原版において、アルミニウム板のもともとの粗さ、即ち、圧延ロールによって転写された粗い圧延条痕が記録層の上から見えるため、外観上好ましくない。 R_a を $0.1\ \mu\text{m}$ 以下とするためには、圧延ロールの表面を過度に低粗度に仕上げる必要があるため、工業的に好ましくない。

【0064】

また、アルミニウム板同士の摩擦による傷の発生を防止するために、アルミニウム板の表面に薄い油膜を設けてもよい。油膜としては、必要に応じて、揮発性のものや、不揮発性のものが適宜用いられる。油量が多すぎると、製造ライン中でスリップ故障が発生する場合があるので、油量は 100 mg/m^2 以下であるのが好ましく、 50 mg/m^2 以下であるのがより好ましく、 10 mg/m^2 以下であるのが更に好ましく、また、油量が皆無だとコイル輸送中に傷が発生する場合があるので、油量は 3 mg/m^2 以上であるのが好ましい。

【0065】

連続鋳造の場合、例えば、ハンター法（双ロール法）等の冷却ロールを用いる方法によれば、板厚 1 ～ 1 0 mm の鋳造板を直接連続鋳造圧延することができ、熱間圧延の工程を省略することができるという利点がある。また、ハズレー法（双ベルト法）等の冷却ベルトを用いる方法によれば、板厚 1 0 ～ 5 0 mm の鋳造板を鋳造することができ、一般的に、鋳造直後に熱間圧延ロールを用いて連続的に圧延することにより、板厚 1 ～ 1 0 mm の連続鋳造圧延板が得られる。

これらの方法により得られた連続鋳造圧延板は、D C 鋳造の場合において述べたように、冷間圧延、中間焼鈍、平面性改善、スリット等の工程を経て、所定の板厚 0 . 1 0 ～ 0 . 5 0 mm に仕上げられる。連続鋳造法を用いた場合の中間焼鈍および冷間圧延の条件については、例えば、特開平 6 - 2 2 0 5 9 3 号公報、特開平 6 - 2 1 0 3 0 8 号公報、特開平 7 - 5 4 1 1 1 号公報および特開平 8 - 9 2 7 0 9 号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0066】

＜粗面化処理＞

上記アルミニウム板は、電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施される。本発明においては、上述したように、アルミニウム合金板が特定元素を特定量含有しているので、電気化学的粗面化処理により、均一かつ極めて微細なピットを形成させることができる。その結果、感度に優れ、画像記録層と支持体との密着性がより向上し、耐刷性（耐クリーナ耐刷性）が向上するとともに、汚れにくさも向上する。本発明の平版印刷版用支持体を用いて、レーザ直描型の画像記録層を設け、レーザ刷版用の平版印刷版原版とした場合においても、画像記録層と支持体との密着性を改善することができる。また、支持体表面の S i 原子付着量を $0 . 1 \sim 3 0 \text{ mg/m}^2$ とし、これに画像記録層を設けて平版印刷版原版とした場合においても、画像記録層と支持体との密着性を改善することができる。

【0067】

電気化学的粗面化処理は、通常、硝酸、塩酸等の酸を電解液として、アルミニウム板とそれに対向する電極との間に直流電流または交流電流を通じることによって行われる。交流電解では、商用交流の正弦波（s i n 波）電流、特殊交番電

流、矩形波電流等を用いることができる。電解液の濃度は、 $1 \sim 300 \text{ g/L}$ であるのが好ましい。硝酸、塩酸等の電解液中に、適宜、電気化学的粗面化処理の安定化に必要な元素をイオンの形で添加することもできる。

【0068】

電気化学的粗面化処理によりクレーター状またはハニカム状のピットをアルミニウム合金板の表面に $30 \sim 100\%$ の面積率（分散密度）で生成することができる。

本発明においては、アルミニウム板中の Cu の含有量を制御することにより、硝酸電解（硝酸水溶液中での電気化学的粗面化処理）で生じるピットの平均径を $1.5 \mu\text{m}$ 以上と大きくすることができ、保水性を向上させることができ、その結果耐汚れ性を改善できる。

また、本発明においては、アルミニウム合金中の Cu の含有量を制御することにより、塩酸電解（塩酸水溶液中での電気化学的粗面化処理）で生じるピットの径を円相当径にして $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下とすることができるとともに、形成されるピットの 10% 以上を、略正方形または長方形にでき、アルミニウム板の表面積を大きくできるため、画像記録層との密着性を向上できる。

【0069】

電気化学的粗面化処理に用いられる電気量は、硝酸電解の場合、アノード反応での総電気量で、 $50 \sim 400 \text{ C/dm}^2$ であるのが好ましく、 $100 \sim 300 \text{ C/dm}^2$ であるのがより好ましい。

塩酸電解の場合、硝酸電解の後に行うことが好ましく、アノード反応での総電気量で、 $10 \sim 100 \text{ C/dm}^2$ であるのが好ましく、 $30 \sim 80 \text{ C/dm}^2$ であるのがより好ましい。

【0070】

本発明においては、電気化学的粗面化処理と、他の粗面化処理とを組み合わせることが好ましい。他の粗面化処理としては、例えば、機械的粗面化処理、化学的粗面化処理等が挙げられる。

粗面化処理として、機械的粗面化処理、硝酸電解粗面化、塩酸電解粗面化の順

で粗面化処理を行うのが好ましい。

なお、各粗面化処理の後には、鋭利な部分を除去するため、アルカリを主体とした液での化学的エッチング処理と、化学的エッチングで生じた生成物を除去するため、酸性液を主体としたデスマット処理を行うことが好ましい。

これらの粗面化処理は、それぞれ一般的に行われる方法により行うことができる。

【0071】

上記した、硝酸電解および塩酸電解等により形成されるピット形状の測定方法は、以下の通りである。

高分解能走査型電子顕微鏡（F E S E M）を用いて支持体の表面を真上から倍率50000倍で撮影し、得られたS E M写真において平均円相当径 $0.5\mu\text{m}$ 以下のピットの総数を数える。

ついで、S E M写真において、真円でないピットであって、角部の曲率半径（ R ）がそのピットの円相当径の $1/4$ 以下であるものを略正方形または長方形であるとして、その個数を数える。略正方形または長方形のピットの個数を平均円相当径 $0.5\mu\text{m}$ 以下のピットの総数で除して、略正方形または長方形のピットの割合を算出する。

【0072】

<陽極酸化処理>

粗面化処理に引き続いて、アルミニウム板の表面の耐磨耗性を高めるために、陽極酸化処理が行われるのが好ましい。陽極酸化処理に使用される電解質は、多孔質酸化皮膜を形成することができるものであれば、いかなるものでもよい。一般には、硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸、またはこれらの混合物が用いられる。電解質の濃度は、電解質の種類等によって適宜決められる。陽極酸化処理の条件は、電解質によってかなり変動するので、特定しにくい。一般的には電解質の濃度が1～80質量%、液温5～70℃、電流密度1～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10～300秒であればよい。

【0073】

<親水化処理>

上述したように、粗面化処理を施され、好ましくは、更に陽極酸化処理を施されたアルミニウム板は、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を用いて親水化処理を施される。アルカリ金属ケイ酸塩による親水化処理としては、従来公知の種々の方法を用いることができるが、アルカリ金属ケイ酸塩の支持体表面への付着量を所定の範囲になるように行うのが好ましい。

本発明においては、平版印刷版用支持体の表面へのアルカリ金属ケイ酸塩の Si 原子換算の付着量 (Si 原子付着量) が、 0.1 mg/m^2 以上であるのが好ましく、 2.0 mg/m^2 以上であるのがより好ましい。Si 原子付着量が 0.1 mg/m^2 未満であると、感度、耐クリーナ耐刷性および耐汚れ性のいずれか 1 つ以上が劣る場合がある。また、平版印刷版の非画像部の親水性を増すために、アルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液を用いて現像すると、 SiO_2 に起因する固形物が析出し、現像時の非画像部の白色化や、現像時のカスやヘドロの発生が起こる場合がある。

一方、本発明においては、Si 原子付着量が、 30 mg/m^2 以下であるのが好ましく、 20 mg/m^2 以下であるのがより好ましく、 10 mg/m^2 以下であるのが更に好ましい。Si 原子付着量が 30 mg/m^2 を超えると、耐刷性が劣る場合がある。

【0074】

本発明において、平版印刷版用支持体の表面へのアルカリ金属ケイ酸塩の付着量は、蛍光 X 線分析装置 (XRF: X-ray Fluorescence Spectrometer) を用いて、検量線法により Si 原子付着量 (Si mg/m^2) として測定された値を用いる。検量線を作成するための標準試料としては、既知量の Si 原子を含有するケイ酸ナトリウム水溶液を、アルミニウム板の上の $30 \text{ mm } \phi$ の面積内に均一に滴下した後、乾燥させたものが用いられる。蛍光 X 線分析装置の機種その他の条件は、特に限定されない。Si の蛍光 X 線分析の条件の一例を以下に示す。

【0075】

蛍光 X 線分析装置：理学電機工業社製 RIX3000、X 線管球：Rh、測定スペクトル：Si-K α 、管電圧：50 kV、管電流：50 mA、スリット：C

OARSE、分光結晶:RX4、検出器:F-PC、分析面積:30mm ϕ 、ピーク位置(2θ):144.75deg.、バックグランド(2θ):140.70deg. および146.85deg.、積算時間:80秒/sample

【0076】

親水化処理は、例えば、アルカリ金属ケイ酸塩の濃度が0.001~30質量%、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%で、25℃でのpHが10~13であるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に、好ましくは陽極酸化処理を施された平版印刷版用支持体を4~40℃で0.5~120秒間、好ましくは2~30秒間浸せきさせることにより行うことができる。上記のアルカリ金属ケイ酸塩濃度、pH、温度、処理時間等の処理条件は、Si原子付着量が上記特定量となるように、適宜選択することができる。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHが10より低いと、液はゲル化しやすく、また、pHが13.0より高いと、陽極酸化皮膜が溶解されるおそれがあるので、この点に注意を要する。

【0077】

親水化処理に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。

親水化処理においては、必要に応じ、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高く調整するために、水酸化物を配合することができる。水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられる。

【0078】

また、必要に応じ、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液にアルカリ土類金属塩および/または4族(第IVA族)金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、例えば、アルカリ土類金属の硝酸塩(例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム)、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩等の水溶性の塩が挙げられる。4族(第IVA族)金属塩としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが挙

げられる。アルカリ土類金属塩および4族(第IVA族)金属塩は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの金属塩の使用量は、好ましくは0.01~10質量%であり、より好ましくは0.05~5.0質量%である。

【0079】

[平版印刷版原版]

<下塗層>

本発明の平版印刷版原版においては、上記のようにして得られた本発明の平版印刷版用支持体上に、画像記録層を設ける前に、必要に応じて、例えば、ホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗層や、有機下塗層を設けてもよい。

【0080】

有機下塗層に用いられる有機化合物としては、例えば、カルボキシメチルセルロース；デキストリン；アラビアガム；スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体；ポリアクリル酸；2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有していてもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有していてもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸、グリセロリン酸等の有機リン酸；置換基を有していてもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸、グリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシン、 β -アラニン等のアミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩；黄色染料が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0081】

有機下塗層は、水もしくはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶媒、またはそれらの混合溶剤に、上記有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布し乾燥することにより設けられる。上記有機化合物を溶解させた溶液の濃度は、0.005~10質量%であるのが好ましい。塗布の方法は、特に限定されず、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布

等のいずれの方法も用いることができる。

有機下塗層の乾燥後の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。上記範囲であると、耐刷性がより良好になる。

【0082】

[画像記録層]

本発明の平版印刷版用支持体には、画像記録層を設けて本発明の平版印刷版原版とすることができる。画像記録層には、感光性組成物が用いられる。

本発明に好適に用いられる感光性組成物としては、例えば、アルカリ可溶性高分子化合物と光熱変換物質とを含有するサーマルポジ型感光性組成物（以下、この組成物およびこれを用いた画像記録層について、「サーマルポジタイプ」という。）、硬化性化合物と光熱変換物質とを含有するサーマルネガ型感光性組成物（以下、同様に「サーマルネガタイプ」という。）、光重合型感光性組成物（以下、同様に「フォトリソタイプ」という。）、ジアゾ樹脂または光架橋樹脂を含有するネガ型感光性組成物（以下、同様に「コンベンショナルネガタイプ」という。）、キノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性組成物（以下、同様に「コンベンショナルポジタイプ」という。）、特別な現像工程を必要としない感光性組成物（以下、同様に「無処理タイプ」という。）が挙げられる。以下、これらの好適な感光性組成物について説明する。

【0083】

<サーマルポジタイプ>

<感光層>

サーマルポジタイプの感光性組成物は、水不溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物（本発明において、「アルカリ可溶性高分子化合物」という。）と光熱変換物質とを含有する。サーマルポジタイプの画像記録層においては、光熱変換物質が赤外線レーザ等の光のエネルギーを熱に変換し、その熱がアルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ溶解性を低下させている相互作用を効率よく解除する。

【0084】

アルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、分子中に酸性基を含有する樹

脂およびその2種以上の混合物が挙げられる。特に、フェノール性ヒドロキシ基、スルホンアミド基 ($-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ (式中、Rは炭化水素基を表す。))、活性イミノ基 ($-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONH}\text{SO}_2\text{R}$ (各式中、Rは上記と同様の意味である。)) 等の酸性基を有する樹脂がアルカリ現像液に対する溶解性の点で好ましい。

とりわけ、赤外線レーザ等の光による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性ヒドロキシ基を有する樹脂が好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール (m-、p-およびm-/p-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂 (フェノールクレゾールホルムアルデヒド共縮合樹脂) 等のノボラック樹脂が好適に挙げられる。

更に、特開2001-305722号公報 (特に [0023] ~ [0042]) に記載されている高分子化合物、特開2001-215693号公報に記載されている一般式 (1) で表される繰り返し単位を含む高分子化合物、特開2002-311570号公報 (特に [0107]) に記載されている高分子化合物も好適に挙げられる。

【0085】

光熱変換物質としては、記録感度の点で、波長700~1200nmの赤外域に光吸収域がある顔料または染料が好適に挙げられる。染料としては、例えば、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体 (例えば、ニッケルチオレート錯体) が挙げられる。中でも、シアニン染料が好ましく、とりわけ特開2001-305722号公報に記載されている一般式 (I) で表されるシアニン染料が好ましい。

【0086】

サーマルポジタイプの感光性組成物中には、溶解阻止剤を含有させることができる。溶解阻止剤としては、例えば、特開2001-305722号公報の [0

053] ~ [0055] に記載されているような溶解阻止剤が好適に挙げられる。

また、サーマルポジタイプの感光性組成物中には、添加剤として、感度調節剤、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼出し剤、画像着色剤としての染料等の化合物、塗布性および処理安定性を向上させるための界面活性剤を含有させるのが好ましい。これらについては、特開 2001-305722 号公報の [0056] ~ [0060] に記載されているような化合物が好ましい。

上記以外の点でも、特開 2001-305722 号公報に詳細に記載されている感光性組成物が好ましく用いられる。

【0087】

また、サーマルポジタイプの画像記録層は、単層に限らず、2層構造であってもよい。

2層構造の画像記録層（重層系の画像記録層）としては、支持体に近い側に耐刷性および耐溶剤性に優れる下層（以下「A層」という。）を設け、その上にポジ画像形成性に優れる層（以下「B層」という。）を設けたタイプが好適に挙げられる。このタイプは感度が高く、広い現像ラチチュードを実現することができる。B層は、一般に、光熱変換物質を含有する。光熱変換物質としては、上述した染料が好適に挙げられる。

A層に用いられる樹脂としては、スルホンアミド基、活性イミノ基、フェノール性ヒドロキシ基等を有するモノマーを共重合成分として有するポリマーが耐刷性および耐溶剤性に優れている点で好適に挙げられる。B層に用いられる樹脂としては、フェノール性ヒドロキシ基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂が好適に挙げられる。

A層およびB層に用いられる組成物には、上記樹脂のほかに、必要に応じて、種々の添加剤を含有させることができる。具体的には、特開 2002-323376 号公報の [0062] ~ [0085] に記載されているような種々の添加剤が好適に用いられる。また、上述した特開 2001-305722 号公報の [0053] ~ [0060] に記載されている添加剤も好適に用いられる。

A層およびB層を構成する各成分およびその含有量については、特開平 11-

2 1 8 9 1 4 号公報に記載されているようにするのが好ましい。

【0 0 8 8】

<中間層>

サーマルポジタイプの画像記録層と支持体との間には、中間層を設けるのが好ましい。中間層に含有される成分としては、特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 2 2 号公報の [0 0 6 8] に記載されている種々の有機化合物が好適に挙げられる。

【0 0 8 9】

<その他>

サーマルポジタイプの画像記録層の製造方法および製版方法については、特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 2 2 号公報に詳細に記載されている方法を用いることができる。

【0 0 9 0】

<サーマルネガタイプ>

サーマルネガタイプの感光性組成物は、硬化性化合物と光熱変換物質とを含有する。サーマルネガタイプの画像記録層は、赤外線レーザ等の光で照射された部分が硬化して画像部を形成するネガ型の感光層である。

<重合層>

サーマルネガタイプの画像記録層の一つとして、重合型の画像記録層（重合層）が好適に挙げられる。重合層は、光熱変換物質と、ラジカル発生剤と、硬化性化合物であるラジカル重合性化合物と、バインダーポリマーとを含有する。重合層においては、光熱変換物質が吸収した赤外線を熱に変換し、この熱によりラジカル発生剤が分解してラジカルが発生し、発生したラジカルによりラジカル重合性化合物が連鎖的に重合し、硬化する。

【0 0 9 1】

光熱変換物質としては、例えば、上述したサーマルポジタイプに用いられる光熱変換物質が挙げられる。特に好ましいシアニン色素の具体例としては、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 9 号公報の [0 0 1 7] ～ [0 0 1 9] に記載されているものが挙げられる。

ラジカル発生剤としては、オニウム塩が好適に挙げられる。特に、特開 2 0 0

1-133969号公報の[0030]～[0033]に記載されているオニウム塩が好ましい。

ラジカル重合性化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物が挙げられる。

バインダーポリマーとしては、線状有機ポリマーが好適に挙げられる。水または弱アルカリ水に対して可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが好適に挙げられる。中でも、アリル基、アクリロイル基等の不飽和基またはベンジル基と、カルボキシ基とを側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度および現像性のバランスに優れている点で好適である。

ラジカル重合性化合物およびバインダーポリマーについては、特開2001-133969号公報の[0036]～[0060]に詳細に記載されているものを用いることができる。

【0092】

サーマルネガタイプの感光性組成物中には、特開2001-133969号公報の[0061]～[0068]に記載されている添加剤（例えば、塗布性を向上させるための界面活性剤）を含有させるのが好ましい。

【0093】

重合層の製造方法および製版方法については、特開2001-133969号公報に詳細に記載されている方法を用いることができる。

【0094】

<酸架橋層>

また、サーマルネガタイプの画像記録層の一つとして、酸架橋型の画像記録層（酸架橋層）も好適に挙げられる。酸架橋層は、光熱変換物質と、熱酸発生剤と、硬化性化合物である酸により架橋する化合物（架橋剤）と、酸の存在下で架橋剤と反応しうるアルカリ可溶性高分子化合物とを含有する。酸架橋層においては、光熱変換物質が吸収した赤外線を変換し、この熱により熱酸発生剤が分解して酸が発生し、発生した酸により架橋剤とアルカリ可溶性高分子化合物とが反応し、硬化する。

【0095】

光熱変換物質としては、重合層に用いられるのと同様のものが挙げられる。

熱酸発生剤としては、例えば、光重合の光開始剤、色素類の光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている酸発生剤等の熱分解化合物が挙げられる。

架橋剤としては、例えば、ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換された芳香族化合物；N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基またはN-アシルオキシメチル基を有する化合物；エポキシ化合物が挙げられる。

アルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、ノボラック樹脂、側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマーが挙げられる。

【0096】

<フォトポリマータイプ>

光重合型感光性組成物は、付加重合性化合物と、光重合開始剤と、高分子結合剤とを含有する。

付加重合性化合物としては、付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物が好適に挙げられる。エチレン性不飽和結合含有化合物は、末端エチレン性不飽和結合を有する化合物である。具体的には、例えば、モノマー、プレポリマー、これらの混合物等の化学的形態を有する。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドが挙げられる。

また、付加重合性化合物としては、ウレタン系付加重合性化合物も好適に挙げられる。

【0097】

光重合開始剤としては、種々の光重合開始剤または2種以上の光重合開始剤の併用系（光開始系）を、使用する光源の波長により適宜選択して用いることができる。例えば、特開2001-22079号公報の【0021】～【0023】に記載されている開始系が好適に挙げられる。

高分子結合剤は、光重合型感光性組成物の皮膜形成剤として機能するだけでなく、画像記録層をアルカリ現像液に溶解させる必要があるため、アルカリ水に対して可溶性または膨潤性である有機高分子重合体が用いられる。そのような有機

高分子重合体としては、特開 2001-22079 号公報の [0036] ~ [0063] に記載されているものが好適に挙げられる。

【0098】

フォトリポマータイプの光重合型感光性組成物中には、特開 2001-22079 号公報の [0079] ~ [0088] に記載されている添加剤（例えば、塗布性を向上させるための界面活性剤、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤）を含有させるのが好ましい。

【0099】

また、フォトリポマータイプの画像記録層の上に、酸素の重合禁止作用を防止するために酸素遮断性保護層を設けることが好ましい。酸素遮断性保護層に含有される重合体としては、例えば、ポリビニルアルコール、その共重合体が挙げられる。

更に、特開 2001-228608 号公報の [0124] ~ [0165] に記載されているような中間層または接着層を設けるのも好ましい。

【0100】

<コンベンショナルネガタイプ>

コンベンショナルネガタイプの感光性組成物は、ジアゾ樹脂または光架橋樹脂を含有する。中でも、ジアゾ樹脂とアルカリ可溶性または膨潤性の高分子化合物（結合剤）とを含有する感光性組成物が好適に挙げられる。

ジアゾ樹脂としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒド等の活性カルボニル基含有化合物との縮合物；p-ジアゾフェニルアミン類とホルムアルデヒドとの縮合物とヘキサフルオロリン酸塩またはテトラフルオロホウ酸塩との反応生成物である有機溶媒可溶性ジアゾ樹脂無機塩が挙げられる。特に、特開昭 59-78340 号公報に記載されている 6 量体以上を 20 モル%以上含んでいる高分子量ジアゾ化合物が好ましい。

結合剤としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸またはマレイン酸を必須成分として含む共重合体が挙げられる。具体的には、特開昭 50-118802 号公報に記載されているような 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸等のモノマーの多元

共重合体、特開昭56-4144号公報に記載されているようなアルキルアクリレート、(メタ)アクリロニトリルおよび不飽和カルボン酸からなる多元共重合体が挙げられる。

【0101】

コンベンショナルネガタイプの感光性組成物には、添加剤として、特開平7-281425号公報の[0014]～[0015]に記載されている焼出し剤、染料、塗膜の柔軟性および耐摩耗性を付与するための可塑剤、現像促進剤等の化合物、塗布性を向上させるための界面活性剤を含有させるのが好ましい。

【0102】

コンベンショナルネガタイプの感光層の下には、特開2000-105462号公報に記載されている、酸基を有する構成成分とオニウム基を有する構成成分とを有する高分子化合物を含有する中間層を設けるのが好ましい。

【0103】

<コンベンショナルポジタイプ>

コンベンショナルポジタイプの感光性組成物は、キノンジアジド化合物を含有する。中でも、o-キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性高分子化合物とを含有する感光性組成物が好適に挙げられる。

o-キノンジアジド化合物としては、例えば、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、米国特許第3,635,709号明細書に記載されている1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルが挙げられる。

アルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-クレゾール-ホルムアルデヒド共縮合樹脂、ポリヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドの共重合体、特開平7-36184号公報に記載されているカルボキシ基含有ポリマー、特開昭51-34711号公報に記載されているようなフェノール性ヒドロキシ基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号公報に記載されているスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂、ウレタン系

の樹脂が挙げられる。

【0104】

コンベンショナルポジタイプの感光性組成物には、添加剤として、特開平7-92660号公報の[0024]～[0027]に記載されている感度調節剤、焼出剤、染料等の化合物や、特開平7-92660号公報の[0031]に記載されているような塗布性を向上させるための界面活性剤を含有させるのが好ましい。

【0105】

コンベンショナルポジタイプの感光層の下には、上述したコンベンショナルネガタイプに好適に用いられる中間層と同様の中間層を設けるのが好ましい。

【0106】

<無処理タイプ>

無処理タイプの感光性組成物には、熱可塑性微粒子ポリマー型、マイクロカプセル型、スルホン酸発生ポリマー含有型等が挙げられる。これらはいずれも光熱変換物質を含有する感熱型である。光熱変換物質は、上述したサーマルポジタイプに用いられるのと同様の染料が好ましい。

【0107】

熱可塑性微粒子ポリマー型の感光性組成物は、疎水性かつ熱熔融性の微粒子ポリマーが親水性高分子マトリックス中に分散されたものである。熱可塑性微粒子ポリマー型の画像記録層においては、露光により発生する熱により疎水性の微粒子ポリマーが熔融し、互いに融着して疎水性領域、即ち、画像部を形成する。

微粒子ポリマーとしては、微粒子同士が熱により溶融合体するものが好ましく、表面が親水性で、湿し水等の親水性成分に分散しうるものがより好ましい。具体的には、Research Disclosure No. 33303 (1992年1月)、特開平9-123387号、同9-131850号、同9-171249号および同9-171250号の各公報、欧州特許出願公開第931,647号明細書等に記載されている熱可塑性微粒子ポリマーが好適に挙げられる。中でも、ポリスチレンおよびポリメタクリル酸メチルが好ましい。親水性表面を有する微粒子ポリマーとしては、例えば、ポリマー自体が親水性であるもの；ポ

リビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の親水性化合物を微粒子ポリマー表面に吸着させて表面を親水性化したものが挙げられる。

微粒子ポリマーは、反応性官能基を有するのが好ましい。

【0108】

マイクロカプセル型の感光性組成物としては、特開 2000-118160 号公報に記載されているもの、特開 2001-277740 号公報に記載されているような熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセル型が好適に挙げられる。

【0109】

スルホン酸発生ポリマー含有型の感光性組成物に用いられるスルホン酸発生ポリマーとしては、例えば、特開平 10-282672 号公報に記載されているスルホン酸エステル基、ジスルホン基または *sec*-もしくは *tert*-スルホンアミド基を側鎖に有するポリマーが挙げられる。

【0110】

無処理タイプの感光性組成物に、親水性樹脂を含有させることにより、機上現像性が良好となるばかりか、感光層自体の皮膜強度も向上する。親水性樹脂としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、カルボキシメチル基等の親水基を有するもの、親水性のゾルゲル変換系結着樹脂が好ましい。

【0111】

無処理タイプの画像記録層は、特別な現像工程を必要とせず、印刷機上で現像することができる。無処理タイプの画像記録層の製造方法および製版印刷方法については、特開 2002-178655 号公報に詳細に記載されている方法を用いることができる。

【0112】

<バックコート>

このようにして、本発明の平版印刷版用支持体上に各種の画像記録層を設けて得られる本発明の平版印刷版原版の裏面には、必要に応じて、重ねた場合における画像記録層の傷付きを防止するために、有機高分子化合物からなる被覆層を設

けることができる。

【0113】

<平版印刷版原版の製造方法>

画像記録層等の各層は、通常、上記各成分を溶媒に溶かして得られる塗布液を、平版印刷版用支持体上に塗布することにより製造することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらの溶剤は単独でまたは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（全固形分）の濃度は、1～50質量%であるのが好ましい。

【0114】

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0115】

[製版方法（平版印刷版の製造方法）]

本発明の平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版原版は、画像記録層に応じた種々の処理方法により、平版印刷版とされる。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプが挙げられる。レーザビームとしては、例えば、ヘリウム-ネオンレーザ（He-Neレーザ）、アルゴンレーザ、クリプトンレーザ、ヘリウム-カドミウムレーザ、KrFエキシマーレーザ、半導体レーザ、YAGレーザ、YAG-SHGレーザが挙げられる。

【0116】

上記露光の後、画像記録層がサーマルポジティブ、サーマルネガティブ、コンベンショナルネガティブ、コンベンショナルポジティブおよびフォトポリマータイプのいずれかである場合は、露光した後、現像液を用いて現像して平版印刷版を得るのが好ましい。

現像液は、アルカリ現像液であるのが好ましく、有機溶剤を実質的に含有しないアルカリ性の水溶液であるのがより好ましい。

また、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せずかつ糖類を含有する現像液（アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液）も好ましい。アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液を用いて現像する方法としては、特開平11-109637号公報に詳細に記載されている方法を用いることができる。

また、アルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液を用いることもできる。

【0117】

実質的にアルカリ金属ケイ酸塩を含有しない現像液を用いて現像する平版印刷版原版の処理方法を用いると、アルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液を用いて現像する場合における問題、すなわち、 SiO_2 に起因する固形物が析出しやすいこと、現像液の廃液を処理する際の中和処理において SiO_2 に起因するゲルが生成すること等の問題の発生を防止することができる。

【0118】

上記本発明のアルミニウム板を用いる平版印刷版用支持体上に画像記録層を設けてなる本発明の平版印刷版原版は、平版印刷版としたときの、感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる。

【0119】

また、本発明のアルミニウム板を用いる平版印刷版用支持体およびそれを用いる平版印刷版原版は、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れ、そのうえ機械的強度にも優れる。更に、本発明のアルミニウム板を用いる平版印刷版用支持体およびそれを用いる平版印刷版原版は、上記特性に加え、面質（外観）に優れる。

更にまた、本発明のアルミニウム板を用いる平版印刷版用支持体上にレーザを

用いて露光するタイプの画像記録層を設けてなる本発明の平版印刷版原版は、平版印刷版としたときの感度、耐刷性および耐汚れ性のいずれにも優れ、そのうえアルカリ金属ケイ酸塩を含有しない現像液で処理することができる。

【0 1 2 0】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

[実施例 1 ～ 1 0 および比較例 1 ～ 3]

1. 平版印刷版用支持体の作製

＜アルミニウム板＞

アルミニウム板は第 1 表に示す金属成分合金を D C 鑄造し、その鑄塊を面削した後、均熱処理、熱間圧延、中間焼鈍および冷間圧延を順次行って得た。

詳しくは、第 1 表に示す金属成分を含有し、残部は A l と不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ 5 0 0 mm、幅 1 2 0 0 mm の鑄塊を D C 鑄造法で作製した。表面を平均 1 0 mm の厚さで面削機により削り取った後、5 5 0 ℃で、約 5 時間均熱保持し、温度 4 0 0 ℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて第 1 表に示す焼鈍板厚の圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を 5 0 0 ℃で行った後、冷間圧延で、第 1 表に示す板厚 t (mm) に仕上げ、アルミニウム板の幅を 1 0 3 0 mm にした後、以下に示す表面処理に供した。

各アルミニウム板の板厚 t は、最終圧延（冷間圧延）において、圧下率を変更して所定の板厚に調整した。

【0 1 2 1】

また、第 1 表に示す微量の金属成分、中間焼鈍を行う板厚、および、最終圧延条件を変えて、アルミニウム板の結晶粒の大きさを調整した。

具体的には、A L 1 ～ 7 は、第 1 表に示す微量の金属成分を変更して作製した。A L 8 ～ 1 3 は、微量の金属成分を同一にして、A L 8 は中間焼鈍を行う板厚を変更し、A L 9 ～ 1 3 は最終圧延条件（板厚）を変更して作製した。

【0 1 2 2】

【表 1】

第 1 表

アルミニウム板	板厚 t (mm)	金属成分 (含有量: 質量%)				焼鈍 板厚 (mm)	引張強度 TS (MPa)	式 [1] の関係	金属間化合物		結晶粒幅 (μm)		結晶粒長さ (μm)	
		Fe	Si	Cu	Ti				個 数 (個/m ²)	存在率 (%)	平均	最大	平均	最大
AL-1	0.3	0.29	0.08	0.025	0.01	1.5	155	○	4500	90	45	75	300	380
AL-2	0.3	0.29	0.08	0.020	0.01	1.5	152	○	4000	90	40	65	300	370
AL-3	0.3	0.29	0.08	0.030	0.01	1.5	161	○	4500	90	45	100	320	390
AL-4	0.3	0.29	0.08	0.040	0.01	1.5	165	○	5500	90	49	130	380	410
AL-5	0.3	0.35	0.08	0.025	0.01	1.5	160	○	6500	90	42	70	300	380
AL-6	0.3	0.29	0.08	0.018	0.01	1.5	154	○	4000	90	38	60	290	360
AL-7	0.3	0.29	0.08	0.053	0.01	1.5	169	○	5800	85	60	140	400	490
AL-8	0.3	0.29	0.08	0.025	0.01	0.5	135	×	6000	83	85	170	450	520
AL-9	0.24	0.29	0.08	0.025	0.01	1.5	161	○	4500	88	42	80	350	440
AL-10	0.2	0.29	0.08	0.025	0.01	1.5	165	○	4500	92	47	73	370	460
AL-11	0.15	0.29	0.08	0.025	0.01	1.5	170	○	4500	97	49	85	390	490
AL-12	0.4	0.29	0.08	0.025	0.01	1.5	145	○	4500	87	43	79	270	350
AL-13	0.5	0.29	0.08	0.025	0.01	1.5	140	○	4500	85	41	77	250	320

【0123】

(1) アルミニウム板の板厚 t と圧延方向の引張り強度 TS の関係

得られた各アルミニウム板の圧延方向の引張り強度 TS を、JIS Z2201、JIS Z2241 に準拠して、島津製作所製オートグラフを用い、幅 25 mm の試料を用いて測定した。その測定値 TS と板厚 t とが下記式 [1] の関係を満たすか確認した。それらの結果を第 1 表に示す。第 1 表中、該関係を満たす場合を○、満たさない場合を×とした。

式 [1] :

$$-98.6 \times t + 170 \leq TS \text{ (MPa)} \leq -98.6 \times t + 200$$

【0124】

(2) 金属間化合物の単位面積あたりの個数および円相当直径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である金属間化合物の存在率

得られた各アルミニウム板について、そのアルミニウム板の表面の油分をアセトンでふき取ったものを測定試料として用いた。

EPMA (日本電子社製、JEOL SUPERPROBE JXA-8800M) を用い、加速電圧 20.0 kV、照射電流 $9.5 \times 10^{-9} \text{A}$ の条件で高感度反射電子検出器を用いた組成像を倍率 500 倍で撮影し、インスタント写真を得た。

つぎに、得られた反射電子写真 (インスタント写真) をスキャンした後、付属の ScanGear CS-U にてグレースケール (14 ビット)、出力解像度 75 dpi で Photoshop 5.0 に出力して TIF 形式で保存し、MS-Paint (マイクロソフト社製) を用いて bmf (ビットマップファイル) 形式に変換した。

この bmf 形式ファイルを画像解析ソフト Image Factory Ver. 3.2 日本語版 (旭ハイテック社製) に読み込んで画像解析を行った後、画像の静的二値化処理を行い、白く抜けた金属間化合物に対応する部分をカウントし、特徴量として円相当直径 (等価円直径) を指定して粒度分布を得た。

この結果から、金属間化合物の単位面積あたりの個数 (第 1 表において単に「個数」と表記する。) および円相当直径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である金属間化合物の存

在率（第1表において単に「存在率」と表記する。）を算出した。

その結果を第1表に示す。

【0125】

（3）結晶粒の大きさの測定

得られた各アルミニウム板について、表面を#800の耐水研磨紙で表面粗さ R_a （JIS B0601-1994に規定される算術平均粗さ（カットオフ値 0.8mm、評価長さ4mm））が0.2となる程度に仕上げ、更にアルミナ懸濁液（粒子径0.05 μm ）を用いて約1～1.5 μm バフ研磨した後、10%フッ化水素酸水溶液で約0.5～1.0 μm エッチング処理を行った。このようにして、結晶粒界を観察することができるようにし、偏光顕微鏡で結晶組織を写真撮影して、アルミニウム板の表面から深さ50 μm までの領域に位置する結晶粒20個について幅と長さを測定し、平均値および最大値を求めた。

結果を第1表に示す。

なお、後述する粗面化処理を施した後画像記録層を設けた各平版印刷版原版について、該画像記録層をすべて除去した後、同様の方法で結晶組織観察を行ったところ結果は上記結果とほぼ同様であった。

【0126】

<表面処理>

得られたアルミニウム板AL1～AL13のそれぞれに、以下の（a）～（k）の各種表面処理を連続的にを行い、各平版印刷版用支持体を得た。

なお、各処理の後には、水洗を行いその後にニップローラで液切りを行った。

【0127】

以下、各表面処理（a）～（k）を説明する。

【0128】

（a）機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

図1に示したような装置を使って、パミス（メジアン径33 μm ）の懸濁液（比重1.1 g/cm^3 ）を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するブラシ（束植ブラシ3本とチャンネルブラシ1本）により機械的粗面化処理を行った。図1は本発明の平版印刷版用支持体の作製における機械

粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図であり、図中、1はアルミニウム板、2および4はローラ状ブラシ、3は研磨スラリー液、5、6、7および8は支持ローラである。

該機械的粗面化処理において、ブラシは、アルミニウム板の搬送方向に対して上流側（図1において、右側）から順に、束植ブラシ、チャンネルブラシ、束植ブラシおよび束植ブラシを用いた。これらの回転方向および回転数は、アルミニウム板の搬送方向（図1中の矢印）に対して順に、順転（該搬送方向と同じ方向）250rpm、逆転（該搬送方向と逆の方向）200rpm、逆転200rpmおよび順転200rpmとした。

ブラシの材質は6・10ナイロンで、ブラシ毛の直径0.3mm、毛長50mmであった。ブラシは、 $\phi 300$ mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。ブラシ下部の2本の支持ローラ（ $\phi 200$ mm）の距離は300mmであった。ブラシはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。

【0129】

（b）アルカリエッチング処理

機械的粗面化処理後のアルミニウム板に、スプレー管から、NaOH 26質量%およびアルミニウムイオン5質量%を含有するアルカリ溶液（60℃）を噴き付けて、粗面化面におけるアルミニウム溶解量が 9 g/m^2 になるようにアルカリエッチング処理を行った。

【0130】

（c）デスマット処理

温度30℃、硝酸濃度1質量%の酸性水溶液を用いて行った。デスマット液はスプレーにて噴き付けて2秒間デスマット処理を行った。

【0131】

（d）電解粗面化処理

液温40℃、硝酸濃度1質量%の硝酸水溶液に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を0.5質量%に調整した硝酸電解液中で、図3に示す電

解槽を使用し、図2に示す波形の台形波電流を印加して電解粗面化処理を行った。上記台形波電流の周波数は60Hzであり、上記アルミニウム板のアノード反応時の電気量 197 C/dm^2 、および電流密度は交流のピーク時でアルミニウム板のアノード反応時 25 A/dm^2 であった。交流のduty (t_a/T)は0.5であり、立上り時間t_p' およびt_pは0.3msecであった。カーボンの主極に対向する部分でのアルミニウム板がアノード反応時の電気量の総和Q_aとカソード反応時の電気量総和Q_cとの比Q_c/Q_aは0.95であった。アルミニウム板に加わる電気量は、アルミニウム板が電解槽を通過する間にアルミニウム板に加わった電気量であって上記アルミニウム板がアノード反応した電気量の総和である。

【0132】

上記硝酸電解液の硝酸濃度は、一定の時間間隔で上記硝酸電解液の音速と電導度とを測定し、上記音速と電導度との変動幅が±10%以内になるように濃硝酸または水を補充して制御した。

【0133】

なお、図2は、本発明の平版印刷版用支持体の作製における電解粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

図3は、本発明の平版印刷版用支持体の作製における交流を用いた電解粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。図3において、11はアルミニウム板であり、12はラジアルドラムローラであり、13aおよび13bは主極であり、14は電解処理液であり、15は電解液供給口であり、16はスリットであり、17は電解液通路であり、18は補助陽極であり、19aおよび19bはサイリスタであり、20は交流電源であり、40は主電解槽であり、50は補助陽極槽である。

【0134】

(e) アルカリエッチング処理

電解粗面化処理(d)後のアルミニウム板に、スプレー管から、NaOH26質量%およびアルミニウムイオン5質量%を含有するアルカリ溶液(35℃)を噴き付けて、粗面化面におけるアルミニウム溶解量が 3.8 g/m^2 になるよう

にアルカリエッチング処理を行った。

【0135】

(f) デスマット処理

液温 60℃、硫酸濃度 25 質量%の酸性溶液を用いてスプレーにて噴き付けて 2 秒間デスマット処理を行った。

【0136】

(g) 電解粗面化処理

液温 30℃、塩酸濃度 0.5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量の塩酸水溶液中で、図 3 に示す電解槽を使用し、図 2 に示す波形の台形波電流を印加して電解粗面化処理を行った。上記台形波電流の周波数は 60 Hz であり、上記アルミニウム板のアノード反応時の電気量 60 C/dm^2 、および電流密度は交流のピーク時でアルミニウム板のアノード反応時 30 A/dm^2 であった。交流の duty (t a/T) は 0.5 であり、立上り時間 t p' および t p は 0.5 msec であった。カーボンの主極に対向する部分でのアルミニウム板がアノード反応時の電気量の総和 Q_a とカソード反応時の電気量総和 Q_c との比 Q_c/Q_a は 0.95 であった。アルミニウム板に加わる電気量は、アルミニウム板が電解槽を通過する間にアルミニウム板に加わった電気量であって上記アルミニウム板がアノード反応した電気量の総和である。

【0137】

上記塩酸電解液の塩酸濃度は、一定の時間間隔で上記塩酸電解液の音速と電導度とを測定し、上記音速と電導度との変動幅が ±10% 以内になるように濃塩酸または水を補充して制御した。

【0138】

(h) アルカリエッチング処理

電解粗面化処理 (g) 後のアルミニウム板に、スプレー管から NaOH 濃度 5 質量% およびアルミニウムイオン 0.5 質量% を含有するアルカリ溶液 (45℃) を噴き付けて、粗面化面におけるアルミニウム溶解量が 0.1 g/m^2 になるようにアルカリエッチング処理を行った。

【0139】

(i) デスマット処理

液温 60℃、硫酸濃度 25 質量%の酸性溶液を用いて、スプレーにて噴き付けて 4 秒間デスマット処理を行った。

【0140】

(j) 陽極酸化処理

図 4 に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 15 質量% (アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。)、温度 38℃であった。最終的な酸化皮膜量は 2.5 g/m^2 であった。

図 4 は、本発明の平版印刷版用支持体の作製における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。図 4 において、410 は陽極酸化処理装置、412 は給電槽、414 は電解処理槽、416 はアルミニウム板、418 および 426 は電解液、420 は給電電極、422 および 428 はローラ、424 はニップローラ、430 は電解電極、432 は槽壁、434 は直流電源である。

【0141】

(k) 封孔処理

100℃1気圧において飽和した蒸気チャンバーの中で 10 秒間蒸気封孔処理した。

【0142】

(l) シリケート処理

35℃の 3 号ケイ酸ソーダ水溶液 ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3$ 、 SiO_2 含有量 30 質量%、日本化学工業社製、濃度 1 質量%) に 10 秒間ディップ処理した。最終的な Si 原子付着量は 3.5 g/m^2 であった。

【0143】

2. 平版印刷版原版の作製

上記で得られた各平版印刷版用支持体に、以下のサーマルポジタイプの 2 層構造の画像記録層を設けて平版印刷版原版を得た。

【0144】

<画像記録層>

平版印刷版用支持体に下記組成の下塗液 I を塗布し、80℃で30秒間乾燥させ、下塗層を形成させた。乾燥後の被覆量は30 mg/m²であった。

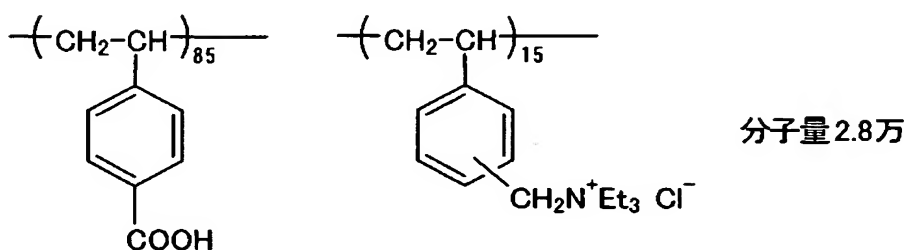
【0145】

<下塗液 I 組成>

- ・下記式で表される高分子化合物 0.3 g
- ・メタノール 100 g
- ・水 1 g

【0146】

【化1】



【0147】

下塗層の上に下記組成の感熱層用塗布液 A を塗布し、TABA I 社製の PERFECT OVEN PH200 を用いて Wind Control を 7 に設定して 140℃で50秒間乾燥させて A 層を形成させた。乾燥後の被覆量は 0.85 g/m² であった。

【0148】

<感熱層用塗布液 A 組成>

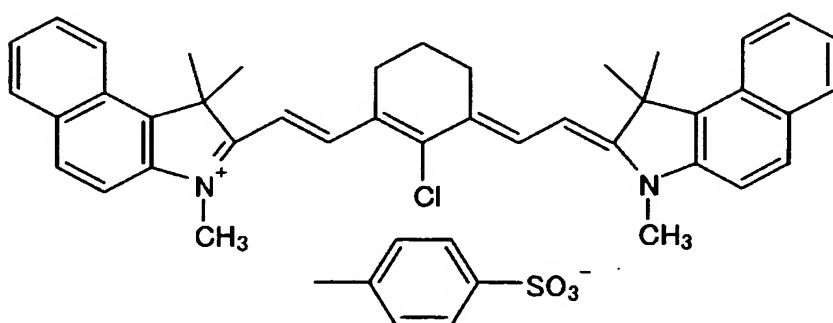
- ・N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリル酸メチルの共重合体 (モル比 36/34/30、重量平均分子量 50,000) 1.896 g
- ・クレゾールノボラック樹脂 (m/p = 6/4、重量平均分子量 4,500、残存モノマー 0.8 質量%) 0.237 g
- ・下記式で表されるシアニン染料 A 0.109 g
- ・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン 0.063 g
- ・無水テトラヒドロフタル酸 0.190 g

- ・ p-トルエンスルホン酸 0.008 g
- ・ エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの 0.05 g
- ・ フッ素系界面活性剤 (メガファック F-176、大日本インキ化学工業社製) 0.035 g
- ・ メチルエチルケトン 26.6 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 13.6 g
- ・ γ -ブチロラクトン 13.8 g

【0149】

【化2】

シアニン染料A



【0150】

A層の上に下記組成の感熱層用塗布液Bを塗布し、120℃で1分間乾燥させてB層を形成させ、2層構造のサーマルポジタイプの画像記録層を形成させて、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は0.15 g/m²であった。

【0151】

＜感熱層用塗布液B組成＞

- ・ m, p-クレゾールノボラック樹脂 (m/p比=6/4、重量平均分子量4500、未反応クレゾール0.8質量%含有) 0.237 g
- ・ 上記式で表されるシアニン染料A 0.047 g
- ・ ステアリン酸ドデシル 0.060 g
- ・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート

0.030 g

・フッ素系界面活性剤（メガファック F-176、大日本インキ化学工業社製）
0.110 g

・フッ素系界面活性剤（メガファック MCF-312（30 質量%）、大日本インキ化学工業社製）
0.120 g

・メチルエチルケトン 15.1 g

・1-メトキシ-2-プロパノール 7.7 g

【0152】

3. 露光、現像処理

上記で得られた各平版印刷版原版を以下の方法で露光、現像処理して平版印刷版を得た。

得られた各平版印刷版原版を出力 500 mW、波長 830 nm ビーム径 17 μ m ($1/e^2$) の半導体レーザーを装備した CREO 社製 Trennd Setter 3244 を用いて主走査速度 5 m/秒、版面エネルギー量 140 mJ/cm² で像様露光した。

その後、非還元糖と塩基とを組み合わせた D-ソルビット/酸化カリウム (K₂O) からなるカリウム塩 5.0 質量% および消泡剤（オルフィン AK-02、日信化学社製）0.015 質量% を含有する水溶液 1 L に、C₁₂H₂₅N (CH₂CH₂COONa)₂ 1.0 g を添加したアルカリ現像液を用いて現像処理を行った。現像処理は、現像液を満たした自動現像機 PS900NP（富士写真フイルム（株）製）を用いて、現像温度 25℃、12 秒の条件で行った。現像処理が終了した後、水洗工程を経て、ガム（GU-7（1:1））等で処理して、製版が完了した平版印刷版を得た。

【0153】

4. 平版印刷版の評価

上記で得られた各平版印刷版の露光不良の有無（感度）、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性（インキの絡みにくさ）、取り扱い性（機械的強度）、耐刷性および面質（外観）を下記の方法で評価した。

感度、耐クリーナ耐刷性および耐汚れ性の評価結果を第 2 表に示す。

【0 1 5 4】

(1) 感度：露光不良の有無

各平版印刷版の露光不良の有無は、上記で露光現像処理した平版印刷版において、点状の露光不足部の発生頻度（ポツ残膜の有無とその度合）を目視で観察して評価した。露光不良（上記発生頻度）の程度により、○、△、×の3段階評価を行った。△以上が許容である。

【0 1 5 5】

(2) 耐クリーナ耐刷性

上記で露光現像処理した平版印刷版を用いて、小森コーポレーション社製の S P R I N T 印刷機で、大日本インキ化学工業社製の F - G l o s s 8 5 墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像部をスポンジを用い、プレートクリーナ液（マルチクリーナ、富士写真フイルム（株）製）により、5 0 0 0 枚印刷するごとに洗浄し、ベタ画像部が薄くかすれ始めたことが目視で認められるまでの印刷枚数により、評価した。

なお、耐クリーナ耐刷性は、比較例 1 の耐クリーナ耐刷性を 1 0 0 とした相対値で示した。

【0 1 5 6】

(3) 耐汚れ性

耐汚れ性は、インキの絡みにくさで評価した。

上記で露光現像処理した平版印刷版を用いて、三菱ダイヤ型 F 2 印刷機（三菱重工業社製）で、D I C - G E O S (s) 紅のインキを用いて印刷し、1 万枚印刷した後におけるブランケットの汚れを一旦セロハンテープ（商標）に転写させ、これを白い紙に貼り付けて、セロハンテープ（商標）に転写されたインキの量を目視で評価した。

汚れの少ない方から順に、◎、○、○△、△、△×、×の6段階で評価した。○△以上が許容である。

【0 1 5 7】

(4) 耐刷性

印刷機として、小森製 S P R I N T 印刷機を用い、インキとして、F - G l o

s s 8 5 墨 (N) を用い、湿し水として、富士写真フイルム (株) 製の E U - 3 (1 %) に、イソプロパノールを全体の 1 0 質量 % となるように添加した液を用いて、上記で露光現像処理した平版印刷版について印刷を行った。

ベタ画像部が薄くかすれ始めたことが目視で認められるまでの印刷枚数により評価した。

なお、実施例においては、比較例の印刷枚数に比しいずれも多く、優れた耐刷性を実現できた。

【 0 1 5 8 】

(5) 取り扱い性 (機械的強度)

上記で露光現像処理した平版印刷版を用いて、印刷機の版胴に取り付ける際の版切れ、および、印刷中の版切れ等が生じるか否か試験した。

その結果、実施例 1 ~ 9 は、取り扱い性 (機械的強度) に特に優れていた。

【 0 1 5 9 】

(6) 面質 (外観)

上記で露光現像処理した平版印刷版の露出された非画像部に、スジ状の模様を確認できるか、該非画像部がざらついて見えるかを目視で確認した。

その結果、実施例 1 ~ 9 では面質 (外観) に特に優れ検版性も特に優れていた。比較例 3 では面質 (外観) に劣るものであった。

【 0 1 6 0 】

【表 2】

第 2 表

	アルミニウム 板	感度	耐クリー ナ耐刷性	耐汚れ性
実施例 1	AL1	○	120	○
実施例 2	AL2	○	110	○
実施例 3	AL3	○	120	○
実施例 4	AL4	○	125	○△
実施例 5	AL9	○	120	○
実施例 6	AL10	○	120	○
実施例 7	AL11	○	120	○
実施例 8	AL12	○	120	○
実施例 9	AL13	○	120	○
実施例 10	AL8	△	100	○
比較例 1	AL5	×	100	△
比較例 2	AL6	○	70	○
比較例 3	AL7	○	125	△×

【0161】

第2表に示したように、本発明のアルミニウム板を用いた平版印刷版用支持体（実施例1～10）およびそれを用いた平版印刷版原版は、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れるものであった。

また、アルミニウム板厚 t と引張り強度 TS が特定の関係にある本発明のアルミニウム板を用いた平版印刷版用支持体（実施例1～9）およびそれを用いた平版印刷版原版は、耐クリーナ耐刷性により優れ、印刷機に取り付ける際および印刷中の切断、折れ等を生じず取り扱い性（機械的強度）にも特に優れるものであった。

さらに、金属間化合物の個数および存在率が特定の範囲である本発明のアルミニウム板を用いた平版印刷版用支持体（実施例1～9）およびそれを用いた平版印刷版原版は、感度により優れるものであった。

さらにまた、アルミニウム板の結晶粒の大きさが特定の範囲である本発明のアルミニウム板を用いた平版印刷版用支持体（実施例 1～9）およびそれを用いた平版印刷版原版は、面質（外観）により優れたものであった。

対して、アルミニウム板に含まれる特定元素の含有量が本発明の範囲外である本発明のアルミニウム板を用いると、感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれかに劣るものであった。

【0162】

[実施例 11～13 および比較例 4～7]

1. 平版印刷版用支持体の作製

<実施例 11～13>

上記で得られたアルミニウム板 AL2 を用いて、上記実施例 2 と同様に上記粗面化処理（a）～（k）を行った。

その後、シリケート処理（1）を、該処理に用いる 3 号ケイ酸ソーダ水溶液の濃度と温度を変更して、最終的な Si 原子付着量を第 3 表に示す値に調整を行った。

具体的には、実施例 11 では該水溶液の温度 70℃、濃度 5 質量%に変更し、実施例 12 では該水溶液の温度 50℃、濃度 5 質量%に変更してシリケート処理（1）を行い、実施例 13 では、シリケート処理（1）を行わなかった。

【0163】

<比較例 4～7>

上記で得られたアルミニウム板 AL6 を用いて、上記比較例 2 と同様に上記粗面化処理（a）～（k）を行った。

その後、シリケート処理（1）を、該処理に用いる 3 号ケイ酸ソーダ水溶液の濃度と温度を変更して、最終的な Si 原子付着量を第 3 表に示す値に調整を行った。

具体的には、比較例 4 では該水溶液の温度 70℃、濃度 6 質量%に変更し、比較例 5 では該水溶液の温度 70℃、濃度 5 質量%に変更し、比較例 6 では該水溶液の温度 50℃、濃度 5 質量%に変更してシリケート処理（1）を行い、比較例 7 では、シリケート処理（1）を行わなかった。

【0164】

各平版印刷版用支持体の表面のS i 原子付着量の測定は以下に示す蛍光X線分析装置を用い、検量線法により測定した。結果を第3表に示す。

検量線を作成するための標準試料としては、既知量のS i 原子を含有するケイ酸ナトリウム水溶液を、アルミニウム板の上の30mmφの面積内に均一に滴下した後、乾燥させたものを用いた。蛍光X線分析の条件を以下に示す。

【0165】

蛍光X線分析装置：理学電機工業社製RIX3000、X線管球：Rh、測定スペクトル：Si-K α 、管電圧：50kV、管電流：50mA、スリット：COARSE、分光結晶：RX4、検出器：FPC、分析面積：30mmφ、ピーク位置(2 θ)：144.75deg.、バックグランド(2 θ)：140.70deg. および146.85deg.、積算時間：80秒/sample

【0166】

2. 平版印刷版原版の作製

上記で得られた各平版印刷版用支持体に、上記サーマルポジタイプの2層構造の画像記録層を設けて平版印刷版原版を得た。

【0167】

3. 露光、現像処理

実施例2、11および12ならびに比較例2および4～7については、上記と同様の露光、現像処理を行い、各平版印刷版を得た(第3表中、「露光現像方法A」とする。)

実施例13については、得られた平版印刷版原版に出力500mW、波長830nm、ビーム径17 μ m(1/e²)の半導体レーザを用いて、主操作速度5m/秒で露光を行った。その後、富士写真フイルム(株)製現像液DP-4水希釈液(1:8)およびリンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機(富士写真フイルム(株)製PSプロセッサ900VR)を用いて現像処理を行った(ケイ酸ナトリウムを含有する現像液、第3表中、「露光現像方法B」とする。)

【0168】

4. 平版印刷版の評価

上記で得られた各平版印刷版の露光不良の有無（感度）、耐クリーナ耐刷性、インキの絡みにくさ、取り扱い性（機械的強度）、耐刷性および面質（外観）、を上記の方法で評価した。

結果を第3表に示す。

なお、（1）感度：露光不良の有無の評価は、露光不良の程度により、◎、○、△、×の4段階で評価を行った。

【0169】

【表3】

第 3 表

	Si原子 付着量 (mg/m ²)	現像 方法	感度	耐クリー ナ耐刷性	耐汚れ性
実施例11	20	A	◎	100	◎
実施例12	10	A	◎	105	◎
実施例2	3.5	A	○	110	○
実施例13	0	B	△	120	◎
比較例4	25	A	◎	0	◎
比較例5	20	A	◎	40	◎
比較例6	10	A	◎	50	◎
比較例2	3.5	A	○	70	○
比較例7	0	A	×	110	×

【0170】

上記したように、本発明の平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版原版は、感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れるものであるが、第3表に示したように、Si原子付着量が本発明の範囲内にある本発明の平版印刷版用支持体（実施例2、11および12）を用いた平版印刷版原版は、耐クリーナ耐刷性を損なうことなく、感度および耐汚れ性に特に優れるものであった。

対して、アルミニウム板に含まれる特定元素の含有量が本発明の範囲外である

平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版原版は、Si 原子付着量を本発明の範囲内にしても、感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性の少なくとも 1 つにおいて非常に劣るものであった。

【0171】

【発明の効果】

特定元素の含有量を本発明の範囲内に調整した本発明のアルミニウム板を用いた平版印刷版用支持体およびそれを用いた平版印刷版原版は、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる。

【0172】

また、上記特定含有量で特定元素を含有し、アルミニウム板の板厚と引張り強度が特定の関係にある本発明のアルミニウム板を用いた平版印刷版用支持体およびそれを用いた平版印刷版原版は、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れ、そのうえ機械的強度にも優れる。

更に、アルミニウム板に含まれる結晶粒の大きさを特定した本発明のアルミニウム板を用いた平版印刷版用支持体およびそれを用いた平版印刷版原版は、上記特性に加え、面質（外観）に優れる。

更にまた、本発明の平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版原版は、画像記録層としてレーザを用いて露光するタイプの画像記録層を設けた場合でも、平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れ、そのうえアルカリ金属ケイ酸塩を含有しない現像液で処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の平版印刷版用支持体の作製における機械粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図 2】 本発明の平版印刷版用支持体の作製における電解粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図 3】 本発明の平版印刷版用支持体の作製における交流を用いた電解粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図 4】 本発明の平版印刷版用支持体の作製における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

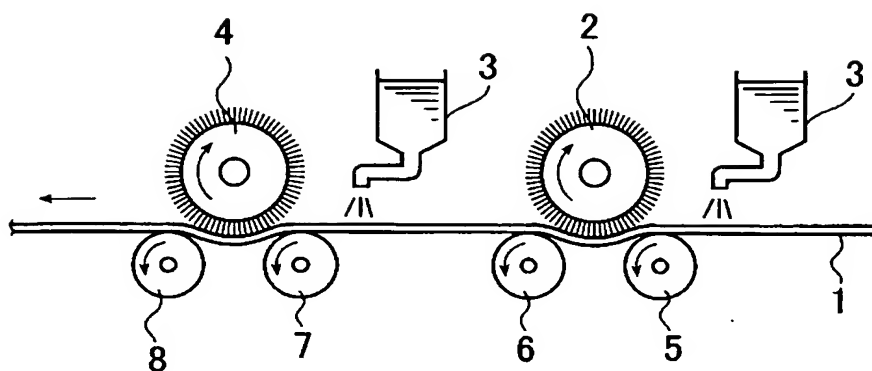
【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2、4 ローラ状ブラシ
- 3 研磨スラリー液
- 5、6、7、8 支持ローラ
- 11 アルミニウム板
- 12 ラジアルドラムローラ
- 13 a、13 b 主極
- 14 電解処理液
- 15 電解液供給口
- 16 スリット
- 17 電解液通路
- 18 補助陽極
- 19 a、19 b サイリスタ
- 20 交流電源
- 40 主電解槽
- 50 補助陽極槽
- 410 陽極酸化処理装置
- 412 給電槽
- 414 電解処理槽
- 416 アルミニウム板
- 418、426 電解液
- 420 給電電極
- 422、428 ローラ
- 424 ニップローラ
- 430 電解電極
- 432 槽壁

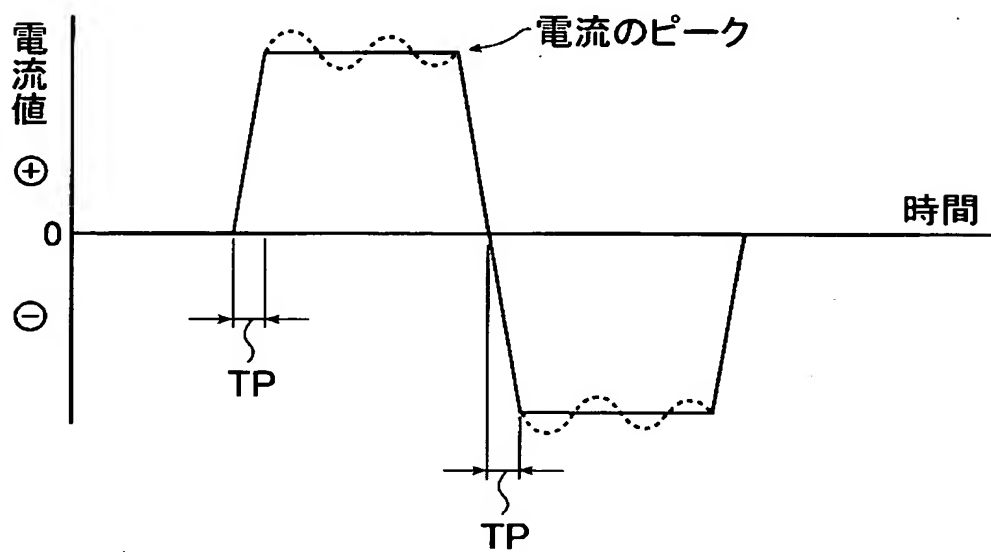
4 3 4 直流電源

【書類名】 図面

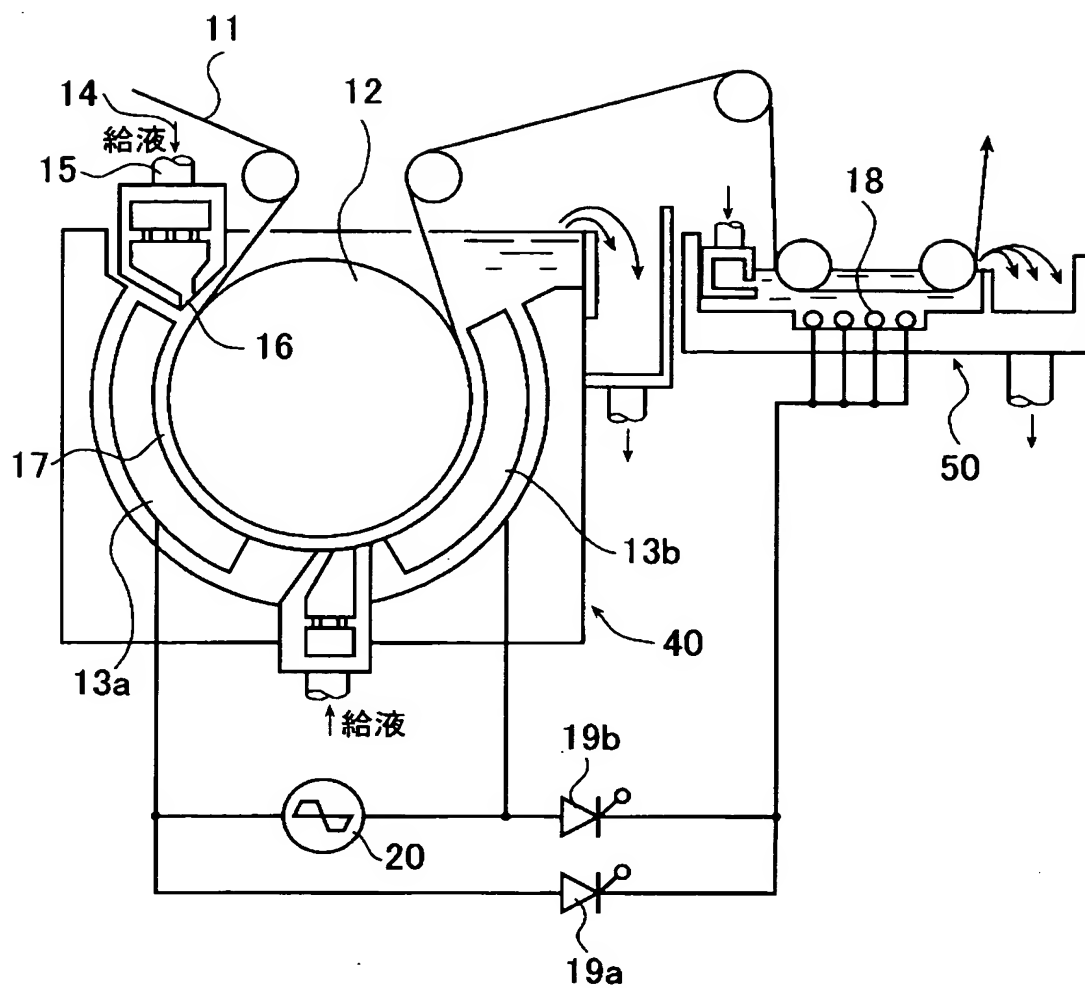
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平版印刷版としたときの感度、耐クリーナ耐刷性、耐汚れ性および耐刷性のいずれにも優れる平版印刷版原版およびそれに用いられる平版印刷版用支持体の提供ならびに平版印刷版原版の処理方法の提供。

【解決手段】 アルミニウム板に電気化学的粗面化処理を含む粗面化処理を施して得られる平版印刷版用支持体であって、前記アルミニウム板が、Feを0.05～0.29質量%、Siを0.03～0.15質量%、Cuを0.020～0.050質量%、Tiを0.05質量%以下含有し、残部がAlと不可避不純物からなるアルミニウム板である平版印刷版用支持体、それを用いる平版印刷版原版および平版印刷版原版の処理方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 9 8 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社